



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationale Klassifikation: C 08 k 1/75

Gesuchsnnummer: 3047/72
[Teilgesuch von Nr. 18853/69]Anmeldungsdatum: 17. Dezember 1969, 17^{1/2} UhrPatent erteilt: 15. Januar 1973
Patentschrift veröffentlicht: 28. Februar 1973

HAUPTPATENT

CIBA-GEIGY AG, Basel

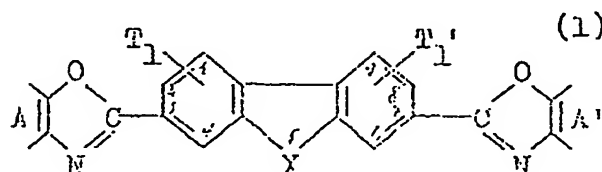
Verfahren zum optischen Aufhellen mit neuen Bis-aroxazolyl-Verbindungen

Dr. Hans-Rudolf Meyer, Basel, ist als Erfinder genannt worden

1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum optischen Aufhellen von organischen Materialien ausserhalb der Textilindustrie mit Hilfe von neuen Bis-aroxazolyl-Verbindungen.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel



worin X für ein Brückenglied -O-, -S- oder -SO₂- steht, T₁ und T₁' Wasserstoff, eine niedere Alkylgruppe, niedere Alkoxygruppe, Halogen oder eine Sulfogruppe oder eine funktionell abgewandelte Sulfogruppe bedeuten, ferner A und A' einen Benzolring, der 1 bis 4 nicht-chromophore Substituenten enthalten kann, einen Tetrahydronaphthalinring oder Naphthalinring, der Sulfogruppen funktionell abgewandelte Sulfogruppen Alkyl- oder Alkoxygruppen tragen kann oder einen Hydrindenring bedeuten.

Für die Substituenten T₁ bzw. T₁' kommen hierbei vorzugsweise die Positionen 2,8 in Betracht.

Aus der grossen Zahl von nicht-chromophoren Substituenten seien als praktisch von vorwiegendem Interesse beispielsweise Halogen, Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen, Aralkylgruppen, Phenylgruppen, Hydroxylgruppen, Aminogruppen,

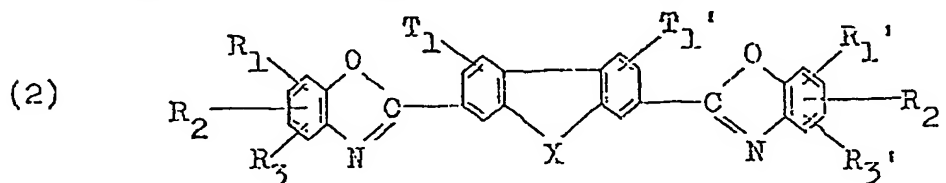
2

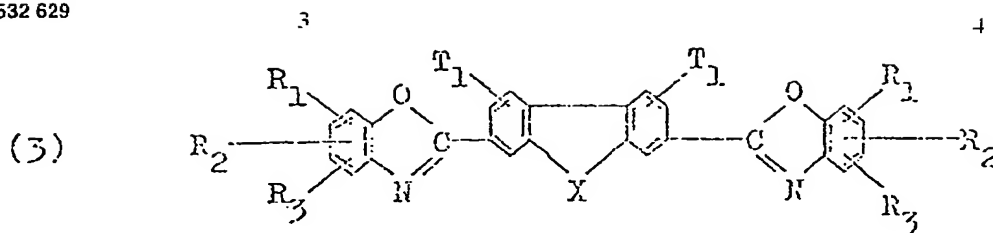
Carboxylgruppen, Sulfogruppen sowie deren substitutiven und funktionellen Derivate genannt.

Unter den Begriffen der substitutiven und funktionellen Derivate sollen solche Substituenten verstanden werden, die aus den vorgenannten Grundtypen von Substituenten unmittelbar substitutiv oder funktionell ableitbar sind. Hiernach sind also z. B. als substitutive Derivate von Alkylgruppen zu bezeichnen: Halogenalkyl-, Hydroxyalkyl-, Cyanalkyl-, Carboxyalkyl-, Carbalkoxyalkyl-, Sulfonylalkylgruppen usw.; von Phenylgruppen, die Alkylphenyl-, Halogenphenyl-, Alkoxyphenyl-, Carboxyphenylgruppen, sulfonierte Phenylgruppen usw.; im Falle von Aralkylgruppen auch solche abgeleitete Gruppen, in denen der Arylteil weitere Substitutionen enthält. Als Beispiel für funktionelle Derivate von Carboxylgruppen seien genannt: Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Carbonsäurenitril- und ähnliche Gruppen; im Falle von Sulfogruppen die Sulfonsäureester-, Sulfonsäureamid-, Alkylsulfon-, Arylsulfongruppen; im Falle von Hydroxylgruppen die Alkoxygruppen, Phenoxygruppen, Oxyalkoxygruppen; von Aminogruppen die mono- und di-alkylierten, quaternierten, arylierten und acylierten Aminogruppen (Morpholid-Gruppen), Urethan- und Harnstoffabkömmlinge, Triazinyl-derivate und ähnliche, soweit sie die Bedingung des nicht-chromophoren Charakters erfüllen.

Soweit im Rahmen der vorliegenden Erfindung Carboxylgruppen und Sulfogruppen genannt sind, sollen hierunter immer die Salze dieser Gruppen als miteingeschlossen verstanden werden. Vorzugsweise kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- und Aminsalze in Betracht.

Von der praktischen Seite sind im Rahmen der Definition gemäss Formel (1) solche Verbindungen von Interesse wie sie den nachstehenden Formel (2) und (3) entsprechen:



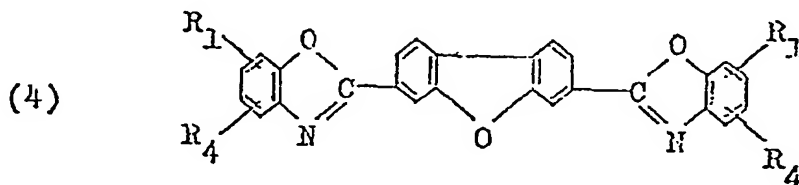


Verbindungen der Formel (2) können sowohl asymmetrischen als auch symmetrischen Bau aufweisen, wobei in dieser Formel X für ein Brückenglied -O-, -S- oder -SO₂- steht, R₁ Wasserstoff, Alkyl mit 1-12 Kohlenstoffatomen, Halogen, Cyclohexyl, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Sulfofenyl, Phenylsulfonyl, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Halogen(Cl,F)-methyl, Carboxy, Carbamoyl, substituiertes Carbamoyl, sowie verestertes Carboxy, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Amidierungs- bzw. Veresterungskomponente, Carboxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, sowie Carbamoylalkyl, N-substituiertes Carbamoylalkyl und verestertes Carboxyalkyl (wie z. B. Carbomethoxyäthyl), jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatomen enthaltenden Amidierungs- bzw. Veresterungskomponente, Sulfo, Sulfamoyl, substituiertes Sulfamoyl sowie verestertes Sulfo, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Amidierungs- beziehungsweise Veresterungskomponente oder Cyano bedeutet, R₂ und R₃ Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,

Chlor oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R₂ und R₃ Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, und worin ferner R₁ zusammen mit R₂ und R₃ zusammen mit R₂ und R₃ zusammen mit R₂ einen ankondensierten Cyclohexanring oder falls R₂ bzw. R₃ Wasserstoff bedeuten, einen ankondensierten Cyclopentanring oder einen ankondensierten Benzolring bilden können, wobei dadurch ausgebildete Naphthalin- oder Tetrahydronaphthalin-Ringsysteme noch eine oder mehrere Sulfogruppen, vorzugsweise deren 1 bis 2, sowie deren funktionelle Derivate als Substituenten tragen können, und worin T₁ und R₁ Wasserstoff, eine niedere Alkylgruppe, niedere Alkoxygruppe, Halogen oder eine Sulfogruppe sowie deren funktionelle Derivate bedeuten.

Weitere interessante Untergruppen von Verbindungen innerhalb des Rahmens der Formel (1) entsprechen den folgenden Formeln:

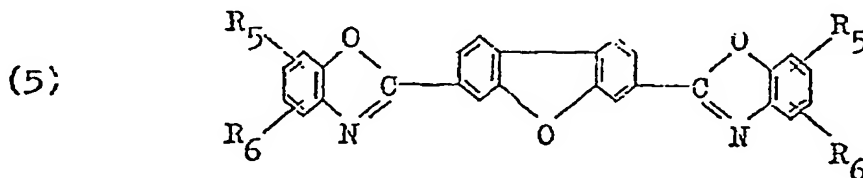
α-Dibenzofuranderivate der Formel



worin R₁ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Halogen, Cyclohexyl, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Sulfofenyl, Phenylsulfonyl, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Halogen(Cl,F)-methyl, Carboxy, Carbamoyl, substituiertes Carbamoyl, sowie verestertes Carboxy, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatomen enthaltenden Amidierungs- oder Veresterungskomponente, Carboxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, sowie Carbamoylalkyl, N-substituiertes Carbamoylalkyl und verestertes Carboxyalkyl, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Amidierungs- bzw. Veresterungskomponente.

Sulfo, Sulfamoyl, substituiertes Sulfamoyl, sowie verestertes Sulfo, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatomen enthaltenden Amidierungs- bzw. Veresterungskomponente oder Cyano bedeutet, R₁ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Chlor bedeutet und R₂ zusammen mit R₁ einen ankondensierten Cyclohexanring oder Benzolring bilden kann und die dadurch ausgebildeten Naphthalin- oder Tetrahydronaphthalin-Ringsysteme noch eine oder mehrere Sulfogruppen, vorzugsweise deren 1 oder 2, sowie deren funktionelle Derivate als Substituenten enthalten können.

β-Dibenzofuranderivate der Formel



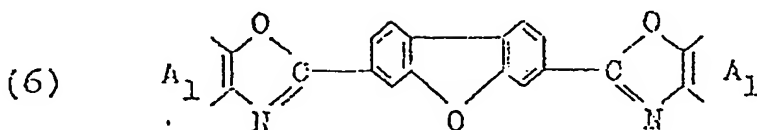
worin R₂ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl, Chlor, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

Carbamoyl, Carbamoylalkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder -morpholid, Carboxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Sulfo, Sulfamoyl, Sulfamoylalkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffato-

men oder Sulfonsäurealkylester mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cyano, Phenylsulfonyl oder Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil bedeutet und R₁ Wasserstoff,

eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Chlor bedeutet.

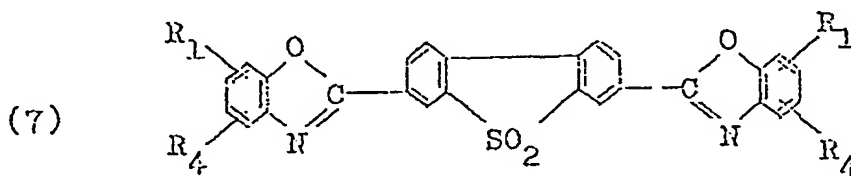
γ. Bis-naphthoxazolyldibenzofurane und deren Verwandte gemäss Formel



worin A₁ einen Naphthalinring, Tetrahydronaphthalinring oder Hydrindenring darstellt, wobei Naphthalinringe noch 1

15 bis 2 Sulfogruppen sowie deren Amide oder Ester als Substituenten enthalten können.

δ. Dibenzo-thiophendioxyd-Derivate der Formel

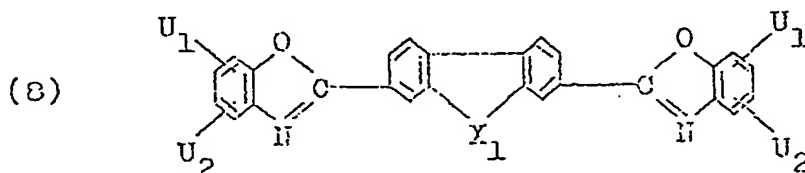


worin R₁ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Halogen, Cyclohexyl, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Phenylsulfonyl, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Halogen(Cl,F)-methyl, Carboxy, Carbamoyl, substituiertes Carbamoyl, sowie Carboxy, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Amidierungs- oder Veresterungskomponente, Carboxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, sowie Carbamoylalkyl, substituiertes Carbamoylalkyl und verestertes Carboxyalkyl, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatomen enthaltenden Amidierungs- oder Veresterungskomponente, Sulfo, Sulfamoyl, substituiertes

Sulfamoyl sowie verestertes Sulfo, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Amidierungs- oder Veresterungskomponente oder Cyan bedeutet und R₄ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Chlor bedeutet.

35 Von bevorzugter Bedeutung, vor allem in applikatorischer Hinsicht, sind solche Verbindungen gemäss Formel (1) welche sich einerseits vom Dibenzofuran oder Dibenzothiophendioxid ableiten und andererseits bis zu zwei Substituenten aus speziellen Substituentengruppen in jedem Benzoxazolyl-Rest enthalten. Solche Verbindungen entsprechen den folgenden allgemeinen Formeln:

a. Symmetrische Verbindungen der Formel



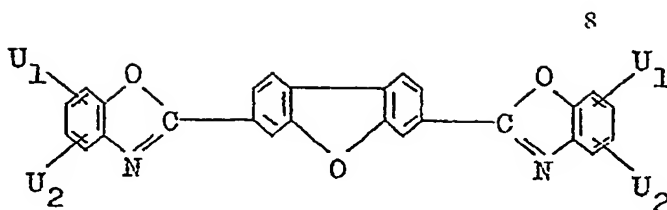
worin X₁ für ein Brückenglied -O- oder -SO₂- steht, U₁ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Chlor, Cyclohexyl, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Carboxy, Carbamoyl, substituiertes Carbamoyl sowie verestertes Carboxy, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Amidierungs- oder Veresterungskomponente, Carboxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, sowie Carbamoylalkyl, substituiertes Carbamoylalkyl und verestertes Carboxyalkyl, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Amidierungs- bzw. Veresterungskomponente, oder Cyano, U₂ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Chlor bedeutet, und worin ferner U₁ zusammen mit U₂ die Ergänzung zu einem Hydrinden-Tetrahydronaphthalin- oder Naphthalinring bilden.

60

65

b. Symmetrische Verbindungen der Formel

(9)

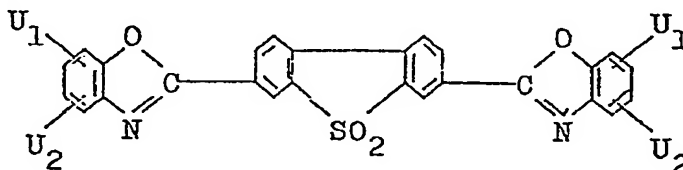


worin U₁: Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Chlor, Cyclohexyl, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Carboxy, Carbamoyl, substituiertes Carbamoyl, sowie verestertes Carboxy, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Amidierungs- oder Veresterungskomponente, Carb-

oxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, sowie verestertes Carboxyalkyl, mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Veresterungskomponente bedeutet, U₂: Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Chlor bedeutet oder U₁ zusammen mit U₂ die Ergänzung zu einem Hydriden-, Tetrahydronaphthalin- oder Naphthalinring bilden.

c. Symmetrische Verbindungen der Formel

(10)

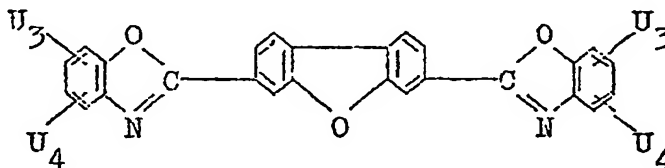


worin U₁: Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Chlor, Cyclohexyl, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Carboxy, Carbamoyl, substituiertes Carbamoyl, sowie verestertes Carboxyl, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatomen enthaltenden Amidierungs- oder Veresterungskomponente, Carb-

oxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, sowie verestertes Carboxylalkyl mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Veresterungskomponente bedeutet und U₂: Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Chlor bedeutet oder U₁ zusammen mit U₂ die Ergänzung zu einem Hydriden-, Tetrahydronaphthalin- oder Naphthalinring bilden.

d. Symmetrische Verbindungen der Formel

(11)

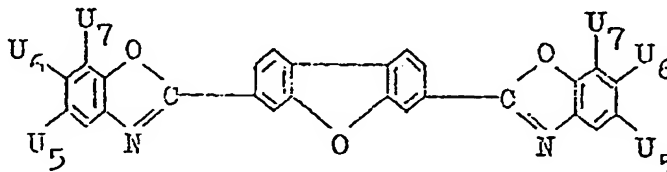


worin U₃: Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl, Chlor, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Carboxy, Carbalkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder

Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und U₄: Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Chlor bedeutet.

e. Symmetrische Verbindungen der Formel

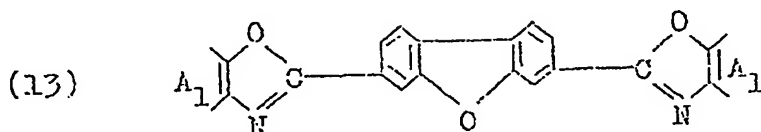
(12)



worin mindestens eines der Symbole U₇, U₈ und U₉ Wasserstoff bedeutet und im übrigen U₇ Wasserstoff, Chlor oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, U₈ Wasserstoff, Phenoxy oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, U₉ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl, Chlor, Cyanoäthyl, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

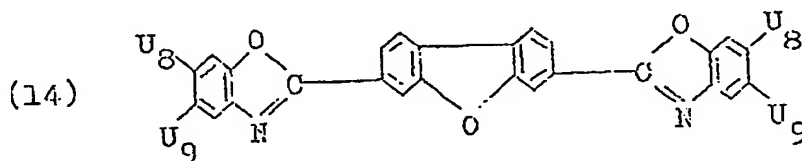
Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Phenyl, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Carboxy oder Carbalkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil bedeutet.

f. Symmetrische Verbindungen der Formel



worin A₁ einen Naphthalinring, Tetrahydronaphthalinring oder Hydrindenring darstellt.

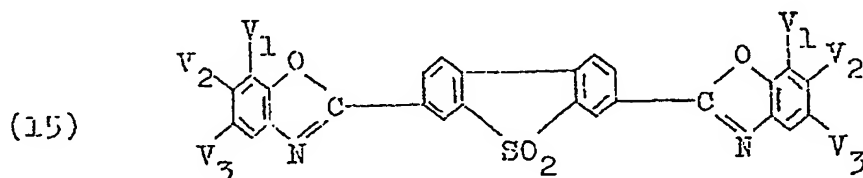
g. Symmetrische Verbindungen der Formel



worin U₈ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl, U₉ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlen-

stoffatomen bedeutet und im Falle, dass U₈ für Wasserstoff steht, auch Phenyl oder Methoxy bedeuten kann.

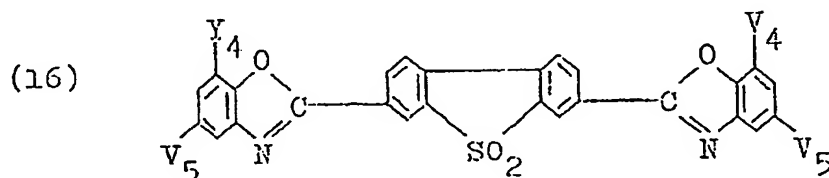
h. Verbindungen der Formel



worin mindestens eines der Symbole V₁, V₂ und V₃ Wasserstoff bedeutet und im übrigen V₁ Wasserstoff, Chlor oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, V₂ Wasserstoff, Phenoxy oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, V₃ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl, Chlor, Cyanoäthyl, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylsul-

fonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Phenyl, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Carboxyl oder Carbalkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil bedeutet.

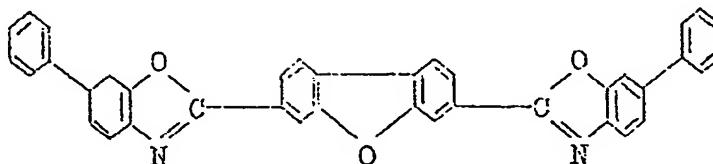
i. Verbindungen der Formel



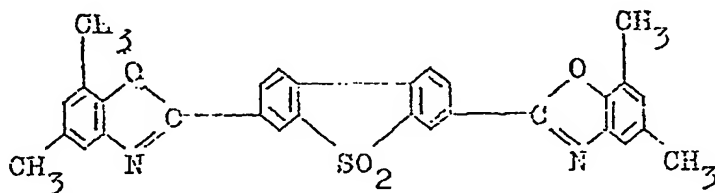
worin V_1 für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und V_2 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Phenyl bedeutet.

Besonders wertvolle Polyester-Spinnmassen-Aufheller stellen die Verbindungen der Formeln

(17)

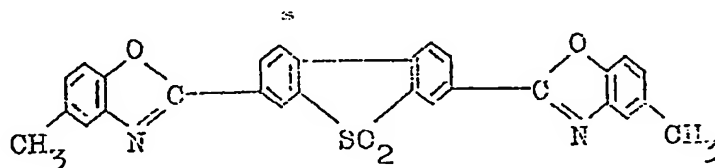


(18)



und

(19)



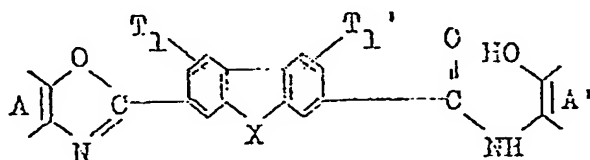
dar.

Die vorstehend charakterisierten Aroxazolderivate können an sich nach verschiedenen Methoden hergestellt werden.

Einer sehr breiten Anwendung fähig ist das Verfahren des

Oxazolringschlusses, ausgehend von den korrespondierenden Acylamiden. In seiner allgemeinsten Form kann diese Verfahrensweise so definiert werden, dass man Verbindungen der allgemeinen Formel

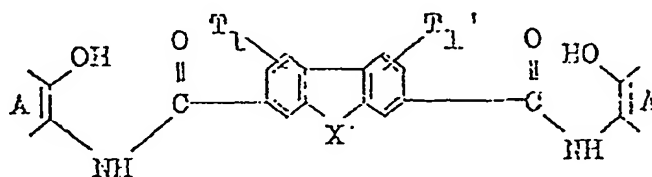
(20)



worin A, A', X, T₁ und T₁' die unter Formel (1) angegebene Bedeutung haben, einer Ringschlussreaktion durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 100°C. vorzugsweise in Gegenwart von Wasserabspaltungsmitteln, unterwirft.

Für den Aufbau von symmetrischen Verbindungen gemäss Formel (1), d. h. A = A', kommt die entsprechende Variante in Betracht, nach der man Acylverbindungen der Formel

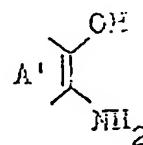
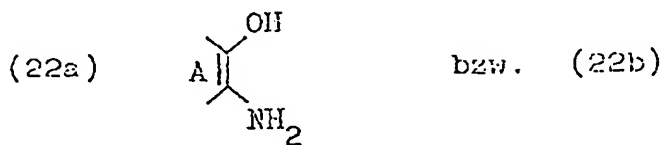
(21)



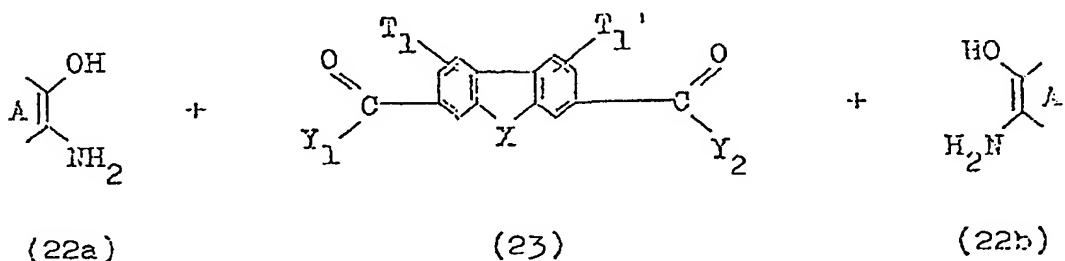
der Ringschlussreaktion durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 100°C, gleichfalls vorzugsweise in Gegenwart von Wasserabspaltungsmitteln, unterwirft.

Für die Herstellung der für das vorstehend beschriebene Verfahren benötigten Acylverbindungen der Formel (20) bzw.

(21) bieten sich die korrespondierenden Dibenzofuran- bzw. -thiophen- oder -thiophendioxyddicarbonsäuren bzw. deren funktionelle Derivate als der eine Reaktionspartner und die o-Aminophenole



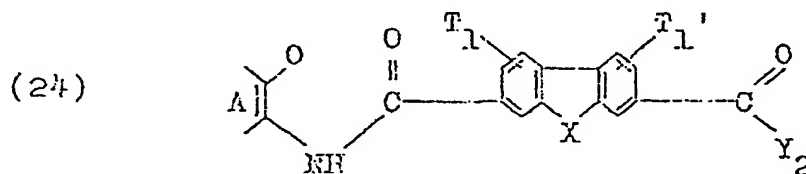
als andere Reaktionspartner an. Die Umsetzung erfolgt hierbei nach dem Schema



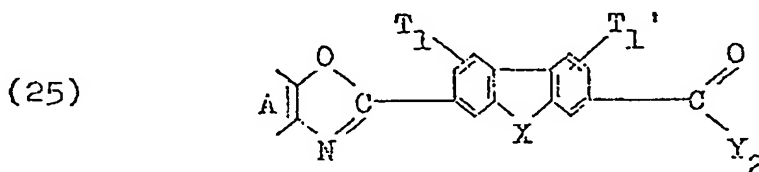
wobei Y₁ und Y₂ eine Hydroxylgruppe, ein Halogenatom (vorzugsweise Chlor) oder eine Alkoxygruppe (mit vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen) darstellen. Je nachdem, ob die Herstellung asymmetrischer oder symmetrischer Typen beabsichtigt ist, wird Y₁ ≠ Y₂ oder Y₁ = Y₂ gewählt werden. wobei man zweckmässig für den Fall Y₁ ≠ Y₂ Funktionen mit

deutlich unterschiedener Reaktivität, z. B. Dibenzofuran-dicarbonsäure-esterchloride, für den Fall Y₁ = Y₂ Verbindungen möglichst reaktionsfreudiger Natur, also z. B. Dibenzofuran-dicarbonsäuredichloride bevorzugt.

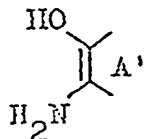
Wünscht man asymmetrische Typen darzustellen, dann wird zweckmässig an dem Primärkondensationsprodukt



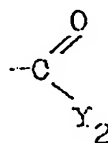
in Analogie zur oben angegebenen Weise zunächst ein einseitiger Ringschluss zu Verbindungen der Formel



bewirkt, und sodann die analoge Reaktionsfolge mit dem Aminophenol (22b)



an der verbliebenen Carboxylfunktion



wiederholt.

Zu den asymmetrischen Typen gelangt man aber auch indem man das Dicarbonsäurederivat mit Gemischen von mindestens 2 verschiedenen o-Aminophenolen kondensiert, wobei dann im allgemeinen gleichzeitig die entsprechenden symmetrischen Verbindungen entstehen. Je nach Verwendungszweck können diese abgetrennt werden oder es kann direkt das Gemisch eingesetzt werden.

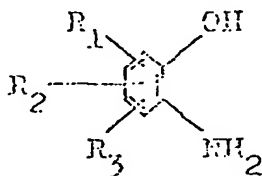
Der Aufbau von Verbindungen gemäss allgemeiner Formel (1) sowie der Formel untergeordneten Verbindungen kann prinzipiell auch in einem Einstufen-Verfahren, ausgehend von o-Aminophenolen der Formel (22a) bzw. (22b) und Dicarbonsäurederivaten der Formel (23) durchgeführt werden, in dem diese Komponenten zusammen auf höhere Temperaturen, zweckmässig zwischen 120 und 350°C in einem Inertgas (z. B. Stickstoffstrom) erhitzt werden. Diese Reaktion wird vorzugsweise gleichermassen in Gegenwart von Wasserabspaltungsmitteln, wie oben für die Endstufe beschrieben, durchgeführt.

Vorzugsweise arbeitet man jedoch beim Aufbau symmetrischer Verbindungen zweistufig indem man zunächst o-Aminophenole der Formel (22a) und Dicarbonsäureverbindungen der Formel (23) zu Acylverbindungen der Formel (21) kondensiert. Zweckmässig verwendet man hierbei die Dicarbonsäurechloride, die man in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels wie Toluol, Xylole, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, chloriertes Biphenyl oder Nitrobenzol bei Temperaturen bis 220°C mit den Aminophenolen kondensiert und sodann die erhaltenen Acylverbindungen der Formel (21) bei Temperaturen zwischen 120 und 350°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, in die Azolringe überführt. Verwendet man Carbonsäurechloride als Ausgangsstoffe, so können diese unmittelbar vor der Kondensation mit der o-Aminoverbindung aus der freien Carbonsäure und Thionylchlorid, gegebenenfalls unter Zusatz eines Katalysators, wie Pyridin, im Lösungsmittel, worin die Kondensation nachher stattfindet, hergestellt und ohne Abscheidung weiter eingesetzt werden.

Geeignete Wasserabspaltungsmittel – einschliesslich Katalysatoren mit wasserabspaltender Wirkung – sind zum Beispiel Borsäure, Borsäureanhydrid, Zinkchlorid, p-Toluolsulfonsäuren, Thionylchlorid, Phosphoroxychlorid, ferner Polyphosphorsäuren, einschliesslich Pyrophosphorsäure. Arbeitet man mit Borsäure als Katalysator, so verwendet man diese vorteilhaft in einer Menge von 0,5 bis 5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmasse. Es können auch hochsiedende, polare, organische Lösungsmittel, wie beispielsweise Dimethylformamid und aliphatische, gegebenenfalls verätherte Oxyverbindungen, z. B. Propylenglykol, Äthylenglykolmonoäthyläther oder Diäthylenglykol-diäthyläther und hochsiedende Ester der Phthalsäure, wie z. B. Phthalsäure-dibutylester mitverwendet werden.

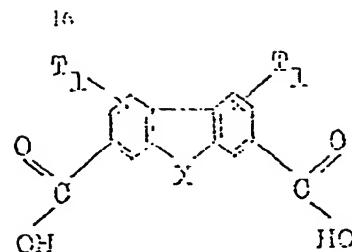
Ein besonders vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von Aroxazol-Derivaten der Formel (3) besteht z. B. darin, dass man die durch Kondensation von 2 Mol o-Aminophenolen der Formel

(26)



mit einer Dicarbonsäure der Formel

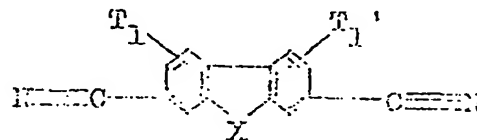
(27)



in Gegenwart von Wasserabspaltungsmitteln erhaltenen Acylverbindungen, ohne Isolierung, einer Azol-Ringschluss-Reaktion durch Behandlung mit dem gleichen Wasserabspaltungsmittel, wie in der Vorstufe benutzt, bei Temperaturen zwischen 120 und 350°C unterwirft.

Ein vorteilhaftes Herstellungsverfahren besteht in der Umsetzung von Dinitrilen der Formel

(28)



mit o-Aminophenolen der Formeln (22a) oder (22b) bei erhöhten Temperaturen, d. h. bei Temperaturen von 100 bis 350°C (vorzugsweise 160 bis 260°C). Zweckmässig wird diese Reaktion in Gegenwart von Ammoniak bindenden Agenzien, wie z. B. Sauerstoffsäuren des fünfwertigen Phosphors wie die der Orthophosphorsäure, und in einem Inertgas-Strom (z. B. Stickstoffstrom) durchgeführt.

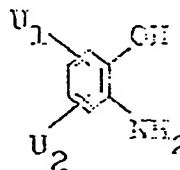
Als Sauerstoffsäuren des fünfwertigen Phosphors kommen beispielsweise in Betracht: Polyphosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Phosphorsäure.

Normalerweise werden die Reaktionspartner in etwa äquivalenten Mengen eingesetzt, die Ammoniak bindenden Agenzien in Mengen von 1 Äquivalent pro Mol abzusplattendem Ammoniak oder mehr; gegebenenfalls kann man sie als Lösungsmittel verwenden. Es kann sowohl in einer Schmelze der Komponenten als auch in Gegenwart von Lösungsmitteln gearbeitet werden, welche sich gegenüber den Reaktionsteilnehmern chemisch inert verhalten. Solche Lösungsmittel sind zum Beispiel chlorierte Aromaten wie Trichlorbenzol, Dichlorbenzol, chloriertes Biphenyl sowie Diäthylenglykoldialkyläther.

Die Verbindungen der Formel (1) mit Sulfonsäuregruppen an aromatischen Ringen können auch durch Nachsulfierung der entsprechenden Grundkörper erhalten werden.

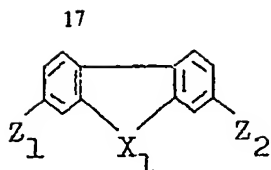
Die Verbindungen gemäss Formel (8) und untergeordneter Formeln können hiernach zweckmässig hergestellt werden, indem etwa 2 Moläquivalente Aminophenol der Formel

(29)

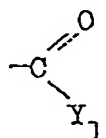


mit etwa 1 Moläquivalent eines Dicarbonsäurederivates der Formel

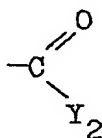
(30)



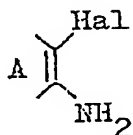
bei Temperaturen zwischen 120 und 350°C, vorzugsweise in Gegenwart von Kondensationsmitteln miteinander umgesetzt werden, wobei in vorstehenden Formeln U₁, U₂ und X₁ die oben angegebene Bedeutung haben und Z₁ und Z₂ gleich oder verschieden sind und eine Gruppe -CN oder



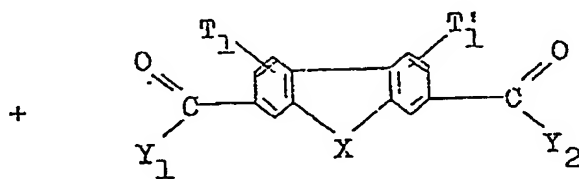
bzw.



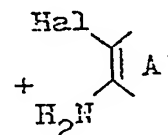
darstellen mit den Bedeutungen Hydroxylgruppe, Halogenatom oder niedere Alkoxygruppe für Y₁ und/oder Y₂, und



(31a)

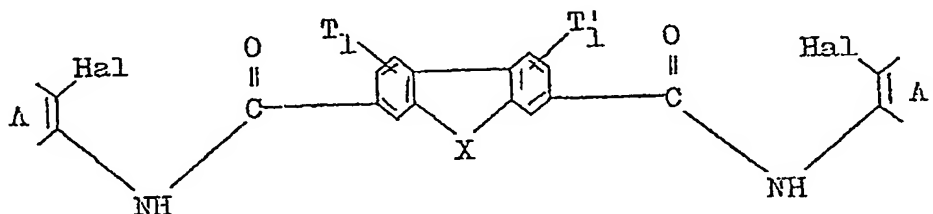


(23)



(31b)

nach an sich bekannten Methoden zum korrespondierenden Säureamid

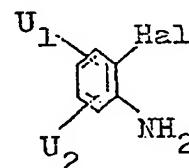


(32)

und anschliessendem Ringschluss zum korrespondierenden Bisbenzoxazolylderivat. Die Ringschlussreaktion wird hierbei in Gegenwart von polaren Lösungsmitteln durchgeführt welche gegenüber den Reaktionspartnern chemisch inert sind, ferner in Gegenwart von Halogenwasserstoff bindenden Mitteln und Kupfer-Katalysatoren. In vorstehenden Formeln bedeutet hierbei Hal Chlor oder Brom, während alle übrigen Symbole die weiter oben angegebene Bedeutung haben.

Dieses Herstellungsverfahren erweist sich besonders zweckmässig für die Darstellung von symmetrischen Bisaroxazolylderivaten der Formel (8) und untergeordneten Formeln.

Zur Darstellung von Verbindungen der Formel (8) werden hiernach etwa 2 Moläquivalente einer Verbindung der Formel



(33)

18

532 629.

wobei als Kondensationsmittel für den Fall, dass Z₁ und/oder Z₂ für -C≡N stehen, Sauerstoffsäuren des fünfwertigen Phosphors dienen, während für den Fall, dass Z₁ und/oder Z₂ für eine Gruppe

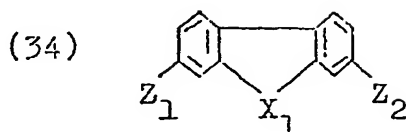
5

16

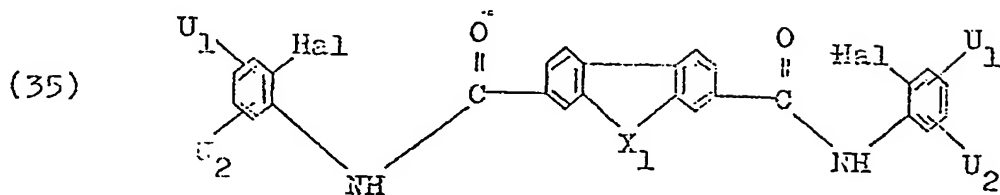
15

20

mit etwa 1 Moläquivalent eines Dicarbonsäurederivates der Formel



in an sich bekannter Weise zum Säureamid



kondensiert, wobei Hal für die Halogene, Chlor oder Brom steht und Y₁ und Y₂ Hydroxyl, Halogen oder eine niedere Alkylgruppe darstellen. In zweiter Stufe wird in Gegenwart von polaren Lösungsmitteln, Halogenwasserstoff bindenden Mitteln und Kupferkatalysatoren der Ringschluss zu den korrespondierenden Benzoxazol-Verbindungen durchgeführt.

Als gegenüber den Reaktionspartnern chemisch inerte polare Lösungsmittel seien Dimethylformamid, Dimethylsulfid, N-Methylpyrrolidon, oder Nitrobenzol als Beispiele genannt. Halogenwasserstoff bindende Mittel seien genannt: Alkaliacetat, Magnesiumoxid, organische Basen wie Pyridin usw. Beispielhaft seien als Kupferkatalysatoren Kupfer-I-chlorid, Kupfer-II-chlorid, Kupferacetat, Kupferoxide, elementares feinverteiltes Kupfer usw. angeführt.

Die neuen Verbindungen der eingangs umschriebenen Zusammensetzung besitzen in gelöstem oder feinverteiltem Zustande eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluoreszenz.

Sie können zum optischen Aufhellen der verschiedensten hochmolekularen oder niedermolekularen organischen Materialien bzw. organische Substanzen enthaltenden Materialien verwendet werden.

Hierfür seien beispielsweise, ohne dass durch die nachfolgende Aufzählung irgendeine Beschränkung hierauf ausgedrückt werden soll, die folgenden Gruppen von organischen Materialien, soweit eine optische Aufhellung derselben in Betracht kommt, genannt:

I. Synthetische organische hochmolekulare Materialien:

a. Polymerisationsprodukte auf Basis mindestens eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthaltender organischer Verbindungen, d. h. deren Homo- oder Copolymerisate sowie deren Nachbehandlungsprodukte wie beispielsweise Vernetzungs-, Pfropfungs- oder Abbauprodukte, Polymerisat-Verschnitte usw., wofür beispielsweise genannt seien:

Polymerisate auf Basis von α,β -ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere von Acrylverbindungen (wie z. B. Acrylestern, Acrylsäuren, Acrylnitril, Acrylamiden und deren Derivaten oder deren Methacryl-Analoga), von Olefin-Kohlenwasserstoffen (wie z. B. Äthylen, Propylen, Isobutylen, Styrole, Diene wie besondere Butadien, Isopren, d. h. also auch Kautschuke und kautschukähnliche Polymerisate, ferner sogenannte ABS-

Polymerisate), Polymerisate auf Basis von Vinyl- und Vinyliden-Verbindungen (wie z. B. Vinylestern, Vinylchlorid, Vinylsulfonsäure, Vinyläther, Vinylalkohol, Vinylidenchlorid, Vinylcarbazol), von halogenierten Kohlenwasserstoffen (Chloropren, hochhalogenierte Äthylene), von ungesättigten Aldehyden und Ketonen (z. B. Acrolein usw.), von Allylverbindungen usw., Pfropfpolymerisationsprodukte (z. B. durch Aufpfropfen von Vinylmonomeren), Vernetzungsprodukte (beispielsweise mittels bi- oder multifunktionellen Vernetzern wie Divinylbenzol, multifunktionelle Allylverbindungen oder Bisacrylverbindungen) oder durch partiellen Abbau (Hydrolyse, Depolymerisation) oder Modifizierung reaktiver Gruppierungen (z. B. Veresterung, Verätherung, Halogenierung, Selbstvernetzung) erhältlich sind.

b. andere Polymerisationsprodukte wie z. B. durch Ringöffnung erhältlich, z. B. Polyamide vom Polycaprolactam-Typ, ferner Formaldehyd-Polymerisate oder Polymere, die sowohl über Polyaddition als auch Polykondensation erhältlich sind wie Polyäther, Polythioäther, Polyacetale, Thioplaste.

c. Polykondensationsprodukte oder Vorkondensate auf Basis bi- oder polyfunktioneller Verbindungen mit kondensationsfähigen Gruppen, deren Homo- und Mischkondensationsprodukte sowie Produkte der Nachbehandlung, wofür beispielsweise genannt seien:

Polyester, gesättigte (z. B. Polyäthylenterephthalat) oder ungesättigte (z. B. Maleinsäure-Dialkohol-Polykondensate sowie deren Vernetzungsprodukte mit anpolymerisierbaren Vinylmonomeren), unverzweigte sowie verzweigte (auch auf Basis höherwertiger Alkohole), wie z. B. Alkydharze;

Polyamide (z. B. Hexamethyldiamin-adipat), Maleinat-harze, Melaminharze, Phenolharze (Novolake), Anilinharze, Furanharze, Carbamidharze bzw. auch deren Vorkondensate und analog gebaute Produkte, Polycarbonate, Silikonharze und andere.

d. Polyadditionsprodukte wie Polyurethane (vernetzt und unvernetzt), Epoxydharze.

II. Halbsynthetische organische Materialien wie z. B. Celluloseester bzw. Mischester (Acetat, Propionat), Nitrocellulose,

Celluloseäther, regenerierte Cellulose (Viskose, Kupferammoniak-Cellulose) oder deren Nachbehandlungsprodukte, Casein-Kunststoffe.

III. Natürliche organische Materialien animalischen oder vegetabilischen Ursprungs, beispielsweise auf Basis von Cellulose oder Proteinen wie Wolle, Baumwolle, Seide, Bast, Jute, Hanf, Felle und Haare, Leder, Holzmassen in feiner Verteilung, Naturharze (wie Kolophonium, insbesondere Lackharze), ferner Kautschuk, Guttapercha, Balate, sowie deren Nachbehandlungs- und Modifizierungsprodukte (z. B. durch Härtung, Vernetzung oder Pfropfung), Abbau-Produkte (z. B. durch Hydrolyse, Depolymerisation), durch Abwandlung reaktionsfähiger Gruppen erhältliche Produkte (z. B. durch Acylierung, Halogenierung, Vernetzung usw.).

Die in Betracht kommenden organischen Materialien können in den verschiedenartigsten Verarbeitungszuständen (Rohstoffe, Halbfabrikate oder Fertigfabrikate) und Aggregatzuständen vorliegen. Sie können einmal in Form der verschiedenartigsten geformten Gebilde vorliegen, d. h. also z. B. vorwiegend dreidimensional ausgedehnte Körper wie Blöcke, Platten, Profile, Rohre, Spritzgussformlinge oder verschiedenartigste Werkstücke, Schnitzel oder Granulate, Schaumstoffe; vorwiegend zweidimensional ausgebildete Körper wie Filme, Folien, Lacke, Bänder, Überzüge, Imprägnierungen und Beschichtungen oder vorwiegend eindimensional ausgebildete Körper wie Fäden, Fasern, Flocken, Borsten, Drähte. Die besagten Materialien können andererseits auch in ungeformten Zuständen in den verschiedenartigsten homogenen und inhomogenen Verteilungsformen und Aggregatzuständen vorliegen, z. B. als Pulver, Lösungen, Emulsionen, Dispersionen, Latices, (Beispiele: Lacklösungen, Polymerisat-Dispersionen, Sole, Gelee, Kitten, Pasten, Wachse, Kleb- und Spachtelmassen usw.).

Fasermaterialien können beispielsweise als endlose Fäden, Stapelfasern, Flocken, Strangware, textile Fäden, Garne, Zwirne, Faservliese, Filze, Watten, Beflockungs-Gebilde oder als textile Verbundstoffe, Gewirke sowie als Papier, Pappen oder Papiermassen usw. vorliegen.

Den erfindungsgemäss anzuwendenden Verbindungen kommt auch Bedeutung für die Behandlung von textilen organischen Materialien, insbesondere textilen Geweben zu. Sofern Fasern, welche als Stapelfasern oder endlose Fasern, in Form von Strangen, Geweben, Gewirken, Vliesen, beflockten Substraten oder Verbundstoffen vorliegen können, erfindungsgemäss optisch aufzuhellen sind, so geschieht dies mit Vorteil in wässrigem Medium, worin die betreffende Verbindung in feinverteilter Form (Suspensionen, gegebenenfalls Lösungen) vorliegen. Gegebenenfalls können bei der Behandlung Dispersionsmittel zugesetzt werden, wie z. B. Seifen, Polyglykoläther von Fettalkoholen, Fettaminen oder Alkylphenolen, Cellulose-sulfatablauge oder Kondensationsprodukte von gegebenenfalls alkylierten Naphthalinsulfonsäuren mit Formaldehyd. Als besonders zweckmässig erweist es sich, in neutralem, schwach alkalischem oder saurem Bade zu arbeiten. Ebenso ist es vorteilhaft, wenn die Behandlung bei erhöhten Temperaturen von etwa 50 bis 100°C, beispielsweise bei Siedetemperatur des Bades oder in deren Nähe (etwa 90°C) erfolgt. Für die erfindungsgemässe Veredlung kommen auch Lösungen in organischen Lösungsmitteln in Betracht, wie dies in der Färbereipraxis in der sogenannten Lösungsmittelfärberei (Foulard-Thermofixierapplikation, Ausziehfarbverfahren in Trommelfärbemaschinen) beispielsweise für Polyamid- und Polyester-Substrate praktiziert wird.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden neuen optischen Aufhellmittel können ferner den Materialien vor oder während deren Verformung zugesetzt bzw. einverleibt werden. So kann man sie beispielsweise bei der Herstellung von Filmen, Folien, Bändern oder Formkörpern der Pressmasse oder Spritzguss-

masse beifügen oder vor dem Verspinnen in der Spinnmasse lösen, dispergieren oder anderweitig für eine homogene Feinverteilung sorgen. Die optischen Aufheller können auch den Ausgangssubstanzen, Reaktionsgemischen oder Zwischenprodukten zur Herstellung voll- oder halbsynthetischer organischer Materialien zugesetzt werden, also auch vor oder während der chemischen Umsetzung, beispielsweise bei einer Polykondensation (also auch Vorkondensaten), bei einer Polymerisation (also auch Prepolymeren) oder einer Polyaddition.

Die neuen optischen Aufheller können selbstverständlich auch überall dort eingesetzt werden, wo organische Materialien der oben angedeuteten Art mit anorganischen Materialien in irgendeiner Form kombiniert werden (typische Beispiele: Waschmittel, Weisspigmente in organischen Substanzen).

Die neuen optisch aufhellenden Substanzen zeichnen sich durch besonders gute Hitzebeständigkeit, Lichtechtheit und Migrierbeständigkeit aus.

Die Menge der erfindungsgemäss zu verwendenden neuen optischen Aufheller, bezogen auf das optisch aufzuhellende Material, kann in weiten Grenzen schwanken. Schon mit sehr geringen Mengen, in gewissen Fällen z. B. solchen von 0,001 Gewichtsprozent, kann ein deutlicher und haltbarer Effekt erzielt werden. Es können aber auch Mengen bis zu etwa 0,5 Gewichtsprozent und mehr zur Anwendung gelangen. Für die meisten praktischen Belange sind vorzugsweise Mengen zwischen 0,01 und 0,2 Gewichtsprozent von Interesse.

Die neuen als Aufhellmittel dienenden Verbindungen können beispielsweise auch wie folgt eingesetzt werden:

a. In Mischungen mit Farbstoffen oder Pigmenten oder als Zusatz zu Färbebädern, Druck-, Ätz- oder Reservepasten. Ferner auch zur Nachbehandlung von Färbungen, Drucken oder Ätzdrucken.

b. In Mischungen mit sogenannten «Carriern», Antioxydantien, Lichtschutzmitteln, Hitzestabilisatoren, chemischen Bleichmitteln oder als Zusatz zu Bleichbädern.

c. In Mischung mit Vernetzern, Appreturmitteln wie Stärke oder synthetisch zugänglichen Appreturen. Die erfindungsgemässen Erzeugnisse können vorteilhaft auch den zur Erzielung einer knitterfesten Ausrüstung benützten Flotten zugesetzt werden.

d. In Kombination mit Waschmitteln. Die Waschmittel und Aufhellmittel können den zu benützenden Waschbädern getrennt zugefügt werden. Es ist auch vorteilhaft, Waschmittel zu verwenden, die die Aufhellungsmittel beigemischt enthalten. Als Waschmittel eignen sich beispielsweise Seifen, Salze von Sulfonatwaschmitteln, wie z. B. von sulfonierten am 2-Kohlenstoffatom durch höhere Alkylreste substituierten Benzimidazolen, ferner Salze von Monocarbonsäureestern der 4-Sulfophthalsäure mit höheren Fettalkoholen, weiterhin Salze von Fett-Alkoholsulfonaten, Alkylarylsulfonsäuren oder Kondensationsprodukten von höheren Fettsäuren mit aliphatischen Oxy- oder Aminosulfonsäuren. Ferner können nicht-ionogene Waschmittel herangezogen werden, z. B. Polyglykoläther, die sich von Äthylenoxyd und höheren Fettalkoholen, Alkylphenolen oder Fettaminen und höheren Fettalkoholen, Alkylphenolen oder Fettaminen ableiten.

e. In Kombination mit polymeren Trägermaterialien (Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprodukten) in welche die Aufheller gegebenenfalls neben anderen Substanzen in gelöster oder dispergierter Form eingelagert sind, z. B. bei Beschichtungs-, Imprägnier- oder Bindemitteln,

(Lösungen, Dispersionen, Emulsionen) für Textilien, Vliese, Papier, Leder.

f. Als Zusätze zu den verschiedensten industriellen Produkten, um dieselben marktfähiger zu machen oder Nachteile in der Gebrauchsfähigkeit zu vermeiden, z. B. als Zusatz zu Leimen, Klebemitteln, Zahnpasten, Anstrichstoffen usw.

g. In Kombination mit anderen, optisch aufhellend wirkenden Substanzen (z. B. zwecks Nuancen-Veränderung).

h. In Spinnbadpräparationen, d. h. als Zusätze zu Spinnbädern wie sie zur Gleitfähigkeitsverbesserung für die Weiterverarbeitung von Synthese-Fasern verwendet werden.

Die Verbindungen der eingangs angegebenen Formel lassen sich als Scintillatoren, für verschiedene Zwecke photographischer Art, wie für die elektrophotographische Reproduktion oder zur Supersensibilisierung verwenden.

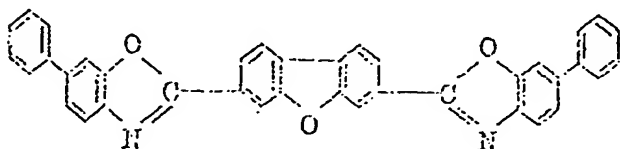
Wird das Aufhellverfahren mit anderen Behandlungs- oder Veredlungsmethoden kombiniert, so erfolgt die kombinierte Behandlung vorteilhaft mit Hilfe entsprechender beständiger Präparate. Solche Präparate sind dadurch charakterisiert, dass sie optisch aufhellende Verbindungen der eingangs angegebenen allgemeinen Formel sowie Dispergiermittel, Waschmittel, Carrier, Farbstoffe, Pigmente oder Appreturmittel enthalten.

Bei Behandlung von einer Reihe von Fasersubstraten, z. B. von Polyesterfasern, mit den erfindungsgemässen Aufhellern verfährt man zweckmässig dergestalt, dass man diese Fasern mit den wässrigen Dispersionen der Aufhellmittel bei Temperaturen unter 75°C, z. B. bei Raumtemperatur, imprägniert und einer trockenen Wärmebehandlung bei Temperaturen über 100°C unterwirft, wobei es sich im allgemeinen empfiehlt, das Fasermaterial vorher noch bei mässig erhöhter Temperatur, z. B. bei mindestens 60°C bis etwa 100°C, zu trocknen. Die Wärmebehandlung in trockenem Zustande erfolgt dann vorteilhaft bei Temperaturen zwischen 120 und 225°C, beispielsweise durch Erwärmen in einer Trockenkammer, durch Bügeln im angegebenen Temperaturintervall oder auch durch Behandeln mit trockenem, überhitztem Wasserdampf. Die Trocknung und trockene Wärmebehandlung können auch unmittelbar nacheinander ausgeführt oder in einen einzigen Arbeitsgang zusammengelegt werden.

Herstellungsvorschrift A

6,0 g 3,7-Dicyanodibenzofuran und 13,0 g 3-Hydroxy-4-aminobiphenyl werden in 60 g Polyphosphorsäure unter einem Stickstoffstrom bei 80°C verrührt, die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 210°C gesteigert und die Lösung noch eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf 100°C fügt man in einer Portion 200 ml Wasser hinzu. Man filtriert das ausgefallene Produkt bei Zimmertemperatur, wäscht mit Wasser und verdünnter wässriger Natriumbicarbonatlösung neutral und trocknet im Vakuum bei 100°C. Nach Extraktion mit Dimethylformamid, Kristallisation aus Trichlorbenzol, Hochvakuumsublimation bei 340 bis 380°C und nochmaliger Kristallisation aus Trichlorbenzol unter Verwendung von Bleicherde erhält man 7,7 g (50% der Theorie) der Verbindung der Formel (17) in Form blassgelber Blättchen vom Schmelzpunkt 346 bis 347°C.

(17)



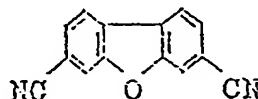
Zu demselben Produkt gelangt man nach dem vorangehenden Verfahren, wenn man anstelle des 3,7-Dicyanodibenzofurans entsprechende Mengen Dibenzofuran-3,7-dicarbonsäure verwendet. Analyse: (Nach wiederholter Umkristallisation aus Trichlorbenzol und Sublimation) Schmelzpunkt 346 bis 347°C.

$C_{28}H_{12}N_2O_8$ (554,57)

	C	H	N	O
berechnet:	82,29	4,00	5,06	8,66
gefunden:	82,03	3,98	5,18	8,70

Das als Ausgangsmaterial gemäss erster Verfahrensvariante verwendete 3,7-Dicyano-dibenzofuran der Formel

(24)

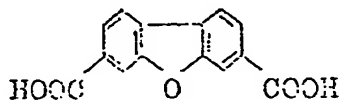


lässt sich wie folgt herstellen:

49,7 g (0,25 Mol) 3,7-Diaminodibenzofuran werden im Eisbad in 350 ml Wasser und 125 ml konzentrierter Salzsäure verrührt und durch Zutropfen einer Lösung von 35,0 g (0,5 Mol) Natriumnitrit in 50 ml Wasser bei 2 bis 6°C im Verlaufe einer halben Stunde tetrazotiert. Man tropft die erhaltene Diazoniumlösung innerhalb 1½ Stunden bei 10 bis 15°C zu einer wässrigen Kupfercyanid-Lösung (erhalten durch Zutropfen einer Lösung von 140 g Kaliumcyanid (96%ig) in 250 ml Wasser zu einer Lösung von 125 g krist. Kupfersulfat in 500 ml Wasser). Nach Rühren des schäumenden Gemisches während 4 Stunden wird mit konzentrierter Natronlauge auf einen pH-Wert von 6 neutralisiert, kurz aufgekocht, abgekühlt und filtriert. Der bräunliche Rückstand wird wiederholt mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Hochvakuum bei 250°C sublimiert. Das Sublimat (35,0 g) wird aus o-Dichlorbenzol kristallisiert. Man erhält 30,8 g (=57% der Theorie) gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 324 bis 327°C, nach Umkristallisation aus Dimethylsulfoxyd 333°C.

Die als Ausgangsprodukt gemäss zweiter Verfahrensvariante verwendete Dibenzofuran-3,7-dicarbonsäure der Formel

(25)

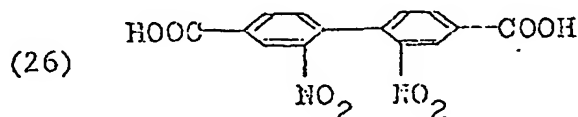


lässt sich wie folgt herstellen: Zu einer Lösung von 49,0 g 3,7-Dimethyl-dibenzofuran (Helv. 52, (1969), 1321) in 750 ml Eisessig werden bei 50°C während etwa 3 Stunden 200 g Chromtrioxyd in kleinen Portionen eingetragen. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch mit Wasser verdünnt, filtriert und der Rückstand mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Entfernung von 3-Methyl-dibenzofuran-7-carbonsäure (Schmelzpunkt 291 bis 292°C, aus Eisessig) extrahiert man das Produkt mit siedendem Eisessig und trocknet die unlösliche Dibenzofuran-3,7-dicarbonsäure.

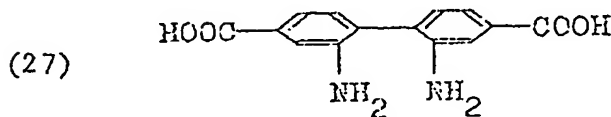
Eine andere gut geeignete Herstellungsweise für die Verbindung der Formel (25) besteht darin, dass man eine Suspension von 10,9 g (0,05 Mol) 3,7-Dicyano-dibenzofuran der Formel (24) in 100 ml 70%iger Schwefelsäure während 3 Stunden

unter Rückfluss (etwa 170°C) verrührt. Nach Abkühlen wird filtriert, der Rückstand mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum bei 100°C getrocknet. Man erhält 10,8 g Dicarbonsäure vom Schmelzpunkt > 400°C.

Eine dritte Variante zur Herstellung der Dicarbonsäure gemäss Formel (25) besteht darin, 4-Amino-3-nitrobenzoesäure zu diazotieren und mittels Kupfer in die Verbindung der Formel

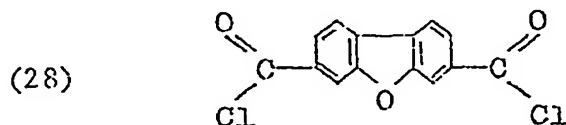


(Schmelzpunkt 345°C. Zersetzung, aus Alkohol) überzuführen. Hydrierung der Dinitroverbindung der Formel (26) mit Hilfe von Palladium-Kohle führt zur Diaminoverbindung der Formel



vom Schmelzpunkt 298°C (Zers.) (aus Alkohol-Wasser), welche durch Diazotierung und anschliessendes Erhitzen in die Dibenzofuran-3,7-dicarbonsäure vom Schmelzpunkt > 400°C (aus Dimethylsulfoxyd-Wasser) übergeführt werden kann.

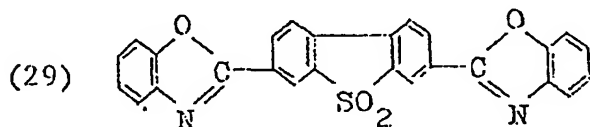
Durch 1½ stündiges Erhitzen der Dicarbonsäure der Formel (25) in Thionylchlorid in Gegenwart von 1% Dimethylformamid bei Rückflusstemperatur wird das aus Toluol in Form gelber Nadeln kristallisierende Säurechlorid der Formel



(Schmelzpunkt 202°C) erhalten.

Herstellungsvorschrift B

8,0 g (0,03 Mol) 3,7-Dicyano-dibenzothiophendioxyd und 7,2 g (0,066 Mol) o-Aminophenol werden in 50 g Polyphosphorsäure unter Stickstoff 20 Stunden bei 220°C verrührt. Nach kurzzeitigem Erhöhen der Temperatur auf 250°C kühlt man auf 100°C ab und fügt in einer Portion 100 ml Wasser hinzu. Man filtriert das ausgefallene Produkt bei Zimmertemperatur, wäscht mit Wasser neutral und trocknet bei 120°C. Man erhält 13,7 g eines beigen Produktes vom Schmelzpunkt 395 bis 400°C. Durch Umkristallisation aus Dimethylsulfoxyd und Hochvakuumsublimation bei 330°C erhält man 7,6 g eines blassgelben Pulvers vom Smp. 401 bis 402°C der Formel

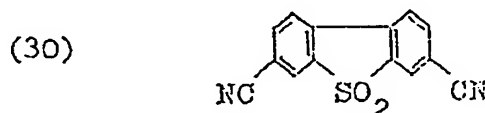


Analyse: Nach Kristallisation aus Dimethylsulfoxyd lange, hellgelbe, filzige Nadelchen vom Schmelzpunkt 400 bis 401°C.

$C_{26}H_{14}N_2O_4S$ (450,47)

	C	H	S
berechnet:	69,32	3,13	7,12
gefunden:	69,21	3,10	7,41.

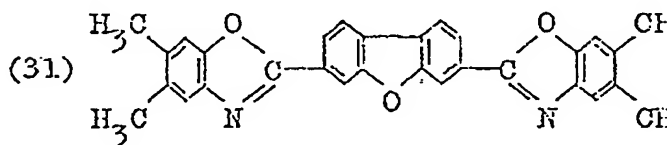
Das als Ausgangsprodukt verwendete 3,7-Dicyano-dibenzothiophendioxyd der Formel



lässt sich in Analogie zum 3,7-Dicyanodibenzofuran herstellen, indem man anstelle von 3,7-Diaminodibenzofuran die entsprechende Menge Benzidinsulfon einsetzt. Aus 123 g (0,5 Mol) Benzidinsulfon erhält man nach der Hochvakuumsublimation 46,3 g (35% der Theorie) (nach Kristallisation aus Dimethylsulfoxyd 40,6 g) hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt > 400°C.

Herstellungsvorschrift C

Man verfährt in analoger Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch kondensiert man 3,7-Dicyanodibenzofuran statt mit 3-Hydroxy-4-aminobiphenyl mit dem 4,5-Dimethyl-2-aminophenol (10% Überschuss). Man erhält hierbei, nach Hochvakuumsublimation bei 380°C und Kristallisation aus Trichlorbenzol, 8,6 g (75% der Theorie) der Verbindung der Formel



vom Schmelzpunkt 390 bis 400°C.

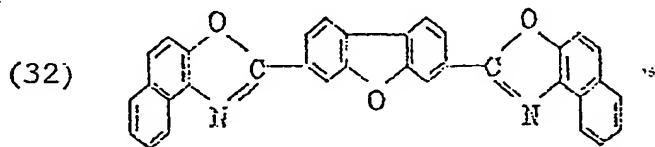
Analyse: Nach Umkristallisation aus Trichlorbenzol unter Zuhilfenahme von Bleicherde blassgelbe filzige Nadelchen.

$C_{30}H_{22}N_2O_3$ (458,49)

	C	H	N
berechnet:	78,58	4,84	6,11
gefunden:	78,55	4,92	6,05.

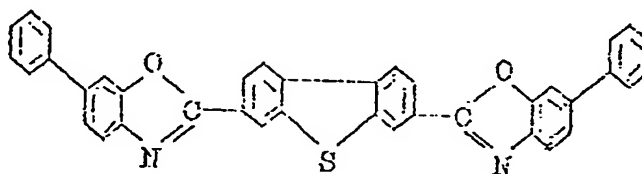
Herstellungsvorschrift D

Ein Gemisch von 5,2 g Dibenzofuran-3,7-dicarbonsäure, 7,0 g 1-Aminonaphthol-2, 0,15 g Borsäure, 0,05 g Piperidin und 40 ml Trichlorbenzol wird im Stickstoffstrom 1½ Stunden bei 160°C und dann 20 Stunden bei Rückflusstemperatur gerührt, wobei etwas Reaktionswasser und Lösungsmittel abdestilliert. Nach Abkühlen wird filtriert, der beige Rückstand mit Isopropanol gewaschen, getrocknet und im Hochvakuum fraktioniert sublimiert. Ein bei 250°C sublimierender brauner Vorlauf wird verworfen; zwischen 250 und 400°C sublimieren 4,7 g eines schwer löslichen Produktes der Formel



als grüntichiges Pulver vom Schmelzpunkt 385 bis 400°C. Dieses wird mit Dimethylsulfoxid und Trichlorbenzol ausgekocht und resublimiert: Blass grünlich-gelbes Produkt vom Schmelzpunkt 393 bis 394°C.

(33)



entspricht.

Analyse: $C_{23}H_{12}N_2O_2S$ (570,67)

	C	H	N
berechnet:	79,98	3,89	4,91
gefunden:	79,91	3,88	5,14

Das als Ausgangsmaterial verwendete 3,7-Dicyanodibenzothiophen wird aus 3,7-Diaminodibenzothiophen in analoger Weise hergestellt, wie für die Herstellung des 3,7-Dicyanodibenzofurans beschrieben (vgl. Beispiel 1): Blassgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 356 bis 358°C (nach Umkristallisation aus Trichlorbenzol und Hochvakuumsublimation).

Analyse: $C_{23}H_{12}N_2S$ (234,28)

	C	H	N
berechnet:	71,77	2,58	11,96
gefunden:	71,53	2,62	11,90

Analyse: $C_{23}H_{12}N_2O_2$ (502,50)

	C	H	N
berechnet:	81,26	3,61	5,58
gefunden:	80,81	3,51	5,54

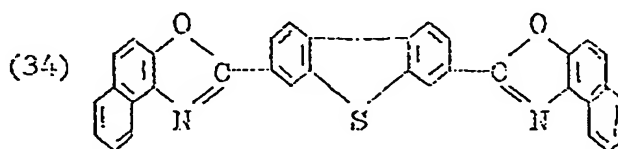
Herstellungsvorschrift E

In Analogie zu der im Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise kondensiert man 12,1 g 3-Hydroxy-4-aminobiphenyl mit 6,45 g Dicyanodibenzothiophen anstelle des 3,7-Dicyanodibenzofurans. Man erhält 17,5 g eines Produktes, das nach Reinigung durch Hochvakuumsublimation und Kristallisation aus Dimethylsulfoxid, Trichlorbenzol und Methylpyrrolidon einen Schmelzpunkt von 320 bis 321°C zeigt (hellgelbe Kristalle) und der Formel

Herstellungsvorschrift F

8,2 g Dibenzothiophen-3,7-dicarbonsäure, 50 ml Chlorbenzol, 20 ml Thionylchlorid und 0,5 ml Dimethylformamid werden unter Rückfluss erhitzt und das überschüssige Thionylchlorid allmählich abdestilliert. Nach beendeter Chlorwasserstoffentwicklung wird die Lösung abgekühlt, das ausgefallene Säurechlorid abfiltriert und getrocknet.

Eine Mischung von 6,7 g aus diesem Säurechlorid, 7,5 g 1-Amino-2-naphthol und 80 ml wasserfreiem Trichlorbenzol wird eine Stunde bei 150°C verrührt. Zur dicken Suspension des entstandenen Säureamids gibt man noch 0,15 g Borsäure sowie 0,05 g Piperidin und erhitzt 3 Stunden auf Rückflusstemperatur, wobei das Reaktionswasser zusammen mit etwas Trichlorbenzol abdestilliert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert, der Rückstand getrocknet und im Hochvakuum bei 360°C sublimiert. Man erhält 2,7 g eines Produktes, das nach Umkristallisation aus Dimethylsulfoxid und Trichlorbenzol sowie anschließender Hochvakuumsublimation in Form grün-gelber Kristalle vom Schmelzpunkt 378°C anfällt und der Formel



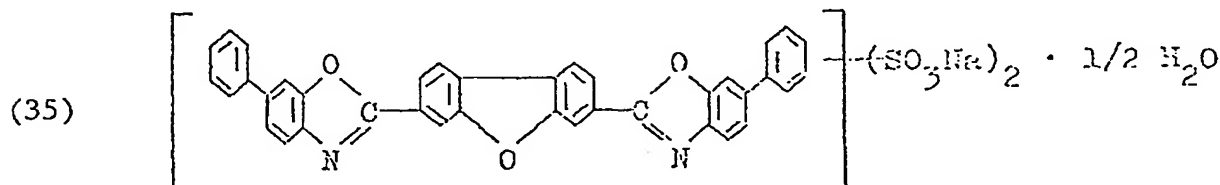
entspricht.

Die als Ausgangsmaterial verwendete Dibenzothiophen-3,7-dicarbonsäure (Schmelzpunkt > 400°C) lässt sich durch Verseifung des 3,7-Dicyano-dibenzothiophens in Analogie zur Verseifung des 3,7-Dicyano-dibenzofurans (Beispiel 1) herstellen.

Herstellungsvorschrift G

5,6 g der Verbindung der Formel (17) werden in 50 ml

konz. Schwefelsäure während 15 Stunden bei Raumtemperatur verrührt. Die Lösung wird vorsichtig in 500 ml Eiswasser gegossen und mit 30%iger Natronlauge (etwa 175 ml) neutralisiert. Nach kurzem Aufkochen und Abkühlen wird das ausgefallene Produkt abfiltriert, wiederholt mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 6,4 g eines blassgelben Produktes der Formel

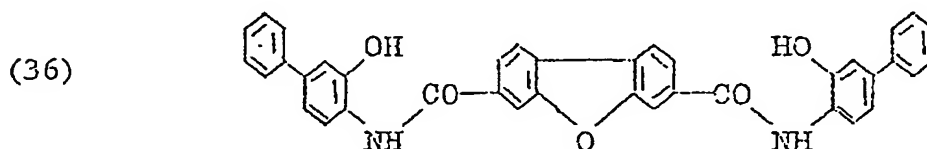


Analyse: $C_{38}H_{21}N_2Na_2O_9S_2$ (767.70)

	C	H	N	S
berechnet:	59.54	2.76	3.65	8.35
gefunden:	59.22	2.87	3.75	8.71.

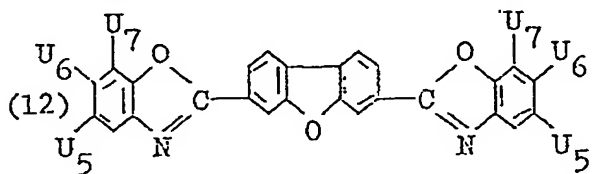
Herstellungsvorschrift H

5,9 g (0,02 Mol) Dibenzofuran-3,7-dicarbonsäurechlorid (vgl. Formel (28) und 7,4 g (0,04 Mol) 3-Hydroxy-4-aminobiphenyl werden in 50 ml chloriertem Biphenyl (21% Chlor enthaltend, «Aroclor 1221» der Monsanto) bei 150 bis 170°C verrührt. Dabei scheidet sich das gelbe Säureamid der Formel



in annähernd quantitativer Ausbeute in voluminöser Form ab. Nach beendeter Chlorwasserstoffentwicklung erhitzt man die Mischung unter Einleiten von Stickstoff 2 bis 3 Stunden (283 bis 286°C) und destilliert etwa 3 ml des Lösungsmittels zusammen mit dem gebildeten Wasser ab. Das Säureamid geht dabei vollständig in Lösung, worauf nach Abkühlen auf Raumtemperatur die Dibenzoxazolylverbindung in Form von Blättchen kristallisiert. Nach Absaugen, Waschen mit Di-methylsulfoxid und Alkohol erhält man 10,5 g (95% der Theorie) der Verbindung der Formel (17) vom Schmelzpunkt 342 bis 347°C (trüb).

In Analogie zu vorstehend erläuterten Verfahrensweisen können die nachstehenden Verbindungen hergestellt werden



Formel	U5 =	U6 =	U7
Nr.			
37	H-	CH3-	H-
38	CH3-	H-	CH3-

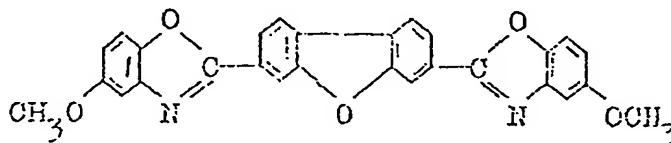
Formel	U5 =	U6 =	U7
Nr.			
39	Cl-	H-	(CH3)3C-
40	(CH3)3C-CH2-(CH3)2C-	H-	H-
41	C6H5-(CH3)2C-	H-	H-
42		H-	H-
43	(CH3)3C-	H-	H-
44	CN-CH2-CH2-	H-	H-
45	H-	CH3OOC-	H-
46	CH3-(CH2)11-	H-	H-
47	(CH3)3C-CH2-	H-	(CH3)3C-CH2-
48	H-	C6H5O-	H-
49	H-	Cl-	H-
50	C2H5OOC-	H-	H-
51	CH3-SO2-	H-	H-

Herstellungsvorschrift I

Man verfährt in analoger Weise wie in Beispiel 8 beschrieben, jedoch unter Zusatz von 0,5 g Borsäure für die zweite Reaktionsstufe und unter Verwendung von 0,04 Mol 2-

Amino-4-methoxyphenol bzw. 3-Amino-4-hydroxybiphenyl anstelle des 3-Hydroxy-4-aminobiphenyls. Man erhält die entsprechenden Verbindungen der Formel (52) und (53):

(52)

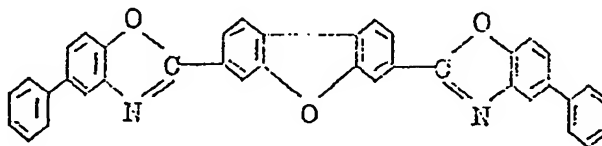


Schmelzpunkt: 320 bis 322°C nach Hochvakuumsublimation sowie Kristallisation aus *N*-Methylpyrrolidon und Trichlorbenzol.

Analyse: $C_{25}H_{15}N_2O_3$ (462,44)

	C	H	N
berechnet:	72,72	3,92	6,06
gefunden:	72,55	4,10	6,11

(53)



Schmelzpunkt: Ungefähr 400°C (trüb) nach fraktionierter Hochvakuumsublimation und Kristallisation aus Trichlorbenzol.

Analyse: $C_{31}H_{21}N_2O_3$ (554,57)

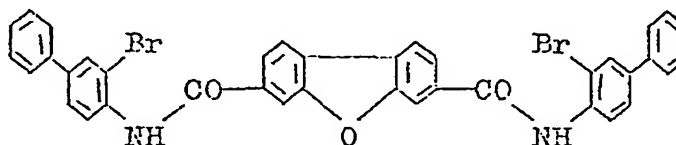
	C	H	N
berechnet:	82,29	4,00	5,06
gefunden:	82,15	3,97	5,05

Herstellungsvorschrift K

2,95 g (0,01 Mol) Dibenzofuran-3,7-dicarbonsäurechlorid der Formel (22) und 5,0 g (0,02 Mol) 3-Brom-4-aminobiphenyl werden in 50 ml Dichlorbenzol eine Stunde auf 180°C

erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird abgesaugt und der Rückstand mit Toluol gewaschen und getrocknet. Man erhält 6,9 g (96% der Theorie) der Verbindung der Formel

(54)

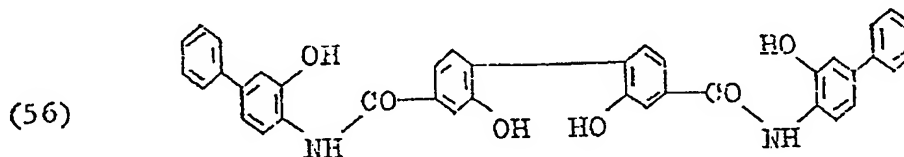


in Form von farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 316 bis 317°C (umkristallisiert aus Dimethylformamid).

Analyse: $C_{38}H_{24}Br_2N_2O_3$ (716,43)

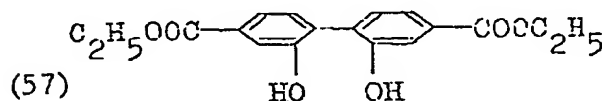
	C	H	N
berechnet:	63,71	3,38	3,91
gefunden:	63,91	3,36	3,91.

Eine Mischung aus 2,9 g der Verbindung der Formel (54), 1,0 g Kupferacetat, 0,2 g Kupferpulver, 50 ml Dimethylformamid und 5 ml Pyridin wird unter Stickstoffatmosphäre 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, zweimal mit je 5 ml Dimethylformamid gewaschen und getrocknet. Man erhält 2,1 g (95% der Theorie) der Verbindung der Formel (17), die nach Umkristallisation aus Trichlorbenzol bei 340°C zu schmelzen beginnt.



0,2 g Borsäure und steigert die Temperatur auf 280 bis 290°C unter Einleiten von Stickstoff. Man destilliert im Verlaufe von 2 bis 3 Stunden 15 ml Lösungsmittel zusammen mit dem gebildeten Reaktionswasser ab. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert, mit Dimethylformamid gewaschen und getrocknet. Man erhält 0,7 g eines über 400°C schmelzenden Produktes, das bei 380°C im Hochvakuum während etwa 40 Stunden sublimiert wird. Das Sublimat besteht aus 0,3 g der Verbindung der Formel (17) vom Schmelzpunkt 340 bis 343°C (trüb).

Kondensiert man anstelle der Dicarbonsäure der Formel (55) deren Ester der Formel

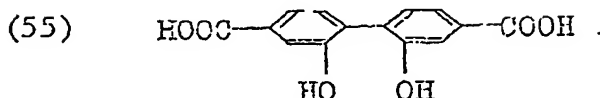


mit 3-Hydroxy-4-amino-biphenyl in Polyphosphorsäure gemäss Beispiel 1, so erhält man nach Hochvakuumsublimation bei 380°C ebenfalls die Verbindung der Formel (17).

Den als Ausgangsprodukt verwendeten Dicarbonsäureester der Formel (57) [Schmelzpunkt 209 bis 210°C aus Alkohol] erhält man durch Umsetzung der Dicarbonsäure (Formel (55)) mit Thionylchlorid und Kochen des gebildeten Säurechlorides mit Alkohol. Die Dicarbonsäure der Formel (55) wird durch Hydrolyse des 2,2'-Dichlor-4,4'-dicyano-biphenyl (Schmelzpunkt 169°C aus Perchloräthylen) mit 50%iger Natronlauge

Herstellungsvorschrift L

1,37 g der Dicarbonsäure der Formel

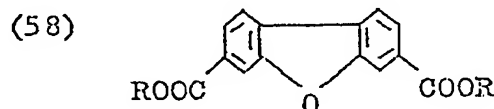


13 ml Thionylchlorid und 0,1 ml Dimethylformamid werden eine Stunde auf Rückflusstemperatur erhitzt und das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abgesaugt. Zum gebildeten Säurechlorid fügt man 1,85 g 3-Hydroxy-4-aminobiphenyl sowie 30 ml chloriertes Biphenyl (Chlorgehalt 21%, «Aroclor 1221», Monsanto) und erhitzt das Gemisch auf 180°C. Nach beendeter Chlorwasserstoffentwicklung fügt man zur dicken Suspension des gebildeten Säureamides der Formel

bei 290°C im Autoklaven hergestellt. Das 2,2'-Dichlor-4,4'-dicyano-biphenyl schliesslich erhält man durch Reaktion von diazotiertem 2,2'-Dichlorbenzodiazin mit Kupfercyanid nach Sandmeyer.

Herstellungsvorschrift M

Ersetzt man in Beispiel 8 das Dibenzofuran-3,7-dicarbonsäurechlorid durch 0,04 Mol des entsprechenden Methyl- oder Äthylesters der Formel



(58a) R = -CH₃ Schmelzpunkt 246°C (aus Chlorbenzol)

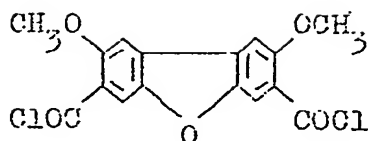
(58b) R = -C₂H₅ Schmelzpunkt 154°C (aus Alkohol)

und fügt noch 0,5 g Borsäure sowie 1 g Pyridin hinzu, so erhält man ebenfalls die Verbindung der Formel (17).

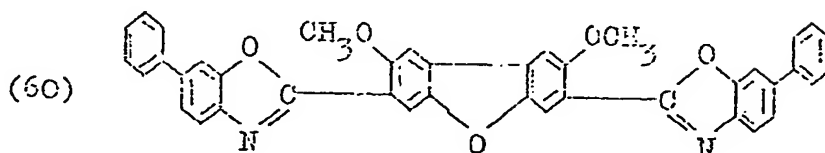
Herstellungsvorschrift N

Ersetzt man in Beispiel 8 das Dibenzofuran-3,7-dicarbonsäurechlorid durch die äquivalente Menge des 2,8-Dimethoxyderivates der Formel

(59)



und fügt noch 7% Borsäure hinzu, so erhält man die Verbindung der Formel

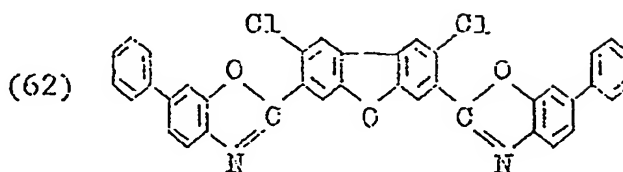


als gelbliche glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt $> 400^\circ\text{C}$.
(aus Trichlorbenzol, Hochvakuumsublimation).

und

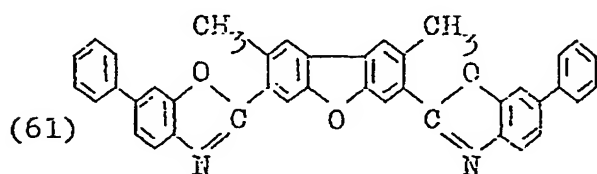
Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8$ (614,62)

	C	H	N
berechnet:	78,16	4,26	4,56
gefunden:	78,07	4,08	4,43.



Das als Ausgangsprodukt verwendete 2,8-Dimethoxy-3,7-dicarbonsäurechlorid der Formel (59) vom Schmelzpunkt 230 bis 233°C erhält man durch Chlorierung der 2,8-Dimethoxydibenzofuran-3,7-dicarbonsäure mit Phosphorpentachlorid in siedendem Xylol.

In ganz entsprechender Weise können die Verbindungen



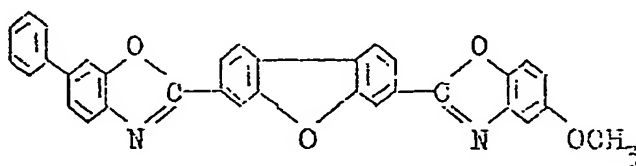
hergestellt werden.

Herstellungsvorschrift 9

Man verfährt in analoger Weise wie in Beispiel 8 beschrieben, jedoch unter Verwendung von 11,7 g (0,04 Mol) Dibenzofuran-3,7-dicarbonsäurechlorid, 7,4 g (0,04 Mol) 3-Hydroxy-4-amino-biphenyl und 5,6 g 2-Amino-4-methoxyphenol in 100 ml chloriertem Biphenyl (Chlorgehalt 21%) («Aroclor») sowie 0,5 g Borsäure für die zweite Stufe.

Nach Umkristallisation aus Trichlorbenzol unter Zuhilfenahme von Bleicherde erhält man 19,6 g eines Gemisches der Verbindungen der Formeln (17), (52) und

(63)

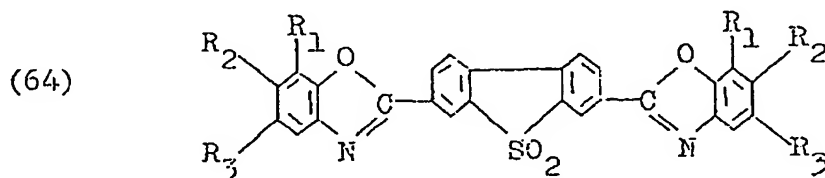


vom Schmelzpunkt 270 bis 288°C .

Herstellungsvorschrift P

In analoger Weise wie in Beispiel 2 beschrieben kondensiert man 3,7-Dicyano-dibenzothiophendioxyd der Formel (30) mit substituierten Aminophenolen in Polyphosphorsäure 2 Stunden

bei 220 bis 230°C. Hierdurch erhält man die Benzoxazole der Formeln (65) bis (66), entsprechend der allgemeinen Formel

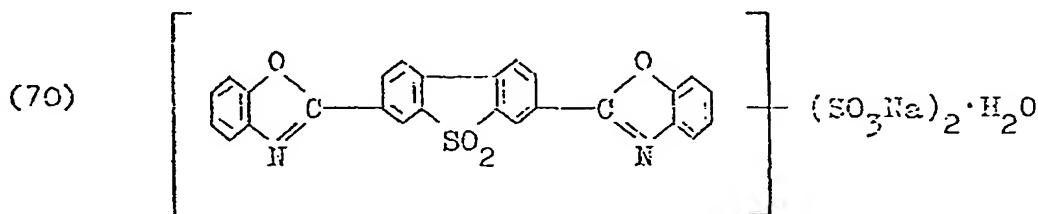


Formel	R ₁	R ₂	R ₃	Schmelzpunkt °C (umkristallisiert aus)	Bruttoformel (Molgewicht)
65	H	H	CH ₃	> 400 (Trichlorbenzol)	Analyse: C ₂₈ H ₁₈ N ₂ O ₄ S (478,52) C H N berechnet 70,28 3,79 5,85 gefunden 70,16 3,76 5,73
66	H	CH ₃	H	> 400 (Trichlorbenzol)	Analyse: C ₂₈ H ₁₈ N ₂ O ₄ S (478,52) C H N berechnet 70,28 3,79 5,85 gefunden 70,31 3,73 5,91
67	H	CH ₃	CH ₃	> 400 (Trichlorbenzol)	Analyse: C ₃₀ H ₂₂ N ₂ O ₄ S (506,58) C H N berechnet 71,13 4,38 5,53 gefunden 71,20 4,26 5,28
68	CH ₃	H	CH ₃	> 400 (Trichlorbenzol)	Analyse: C ₃₀ H ₂₂ N ₂ O ₄ S (506,58) C H N berechnet 71,13 4,38 5,53 gefunden 71,03 4,38 5,75
69	H	H	Cl	> 400 (Aroclor 1221)	Analyse: C ₂₆ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₄ S (519,36) N berechnet 5,39 gefunden 5,46

Herstellungsvorschrift Q

2,5 g der Verbindung der Formel (29) wird in 25 ml Oleum 25% bei Raumtemperatur während 2 1/2 Stunden verrührt. Die Lösung wird auf ca. 250 g Eis ausgetragen und die in voluminöser Form ausgefallene Disulfosäure abgesaugt. Diese wird in Wasser suspendiert und bei Siedetemperatur mit 30%iger

Natronlauge neutralisiert. Nach dem Abkühlen wird das erhaltene Dinatriumsalz abgesaugt und aus Wasser-Alkohol (25 ml/6 ml) unter Zuhilfenahme von Aktivkohle umkristallisiert. Nach dem Trocknen erhält man 2,9 g eines gelblichen Produktes der Formel



26

das sich in Wasser mit blauer Fluoreszenz löst.

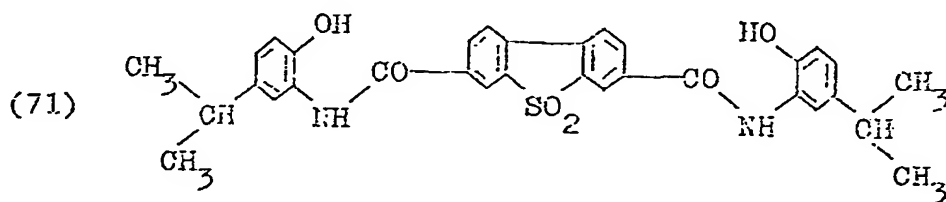
Analyse: $C_{22}H_{14}N_2Na_2O_{11}S_2$ (672,56)

	C	H	N	S
berechnet:	46,43	2,10	4,17	14,30
gefunden:	46,47	2,21	3,95	14,11

Herstellungsvorschrift R

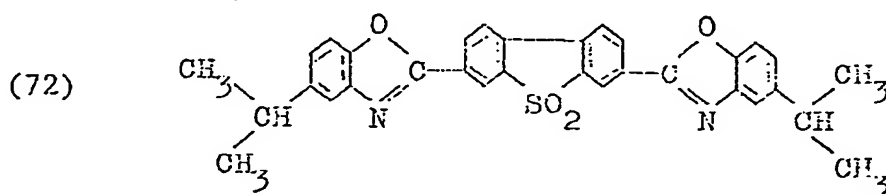
6,8 g (0,02 Mol) Dibenzothioependioxid-3,7-dicarbonsäuredichlorid und 6,1 g (0,02 Mol) 2-Amino-4-isopropylphenol

werden in 50 ml chloriertem Biphenyl (21% Chlor enthaltend, «Aroclor 1221» Monsanto) bei 150 bis 170°C verrührt. Dabei scheidet sich das gelbe Säureamid der Formel



in voluminöser Form ab. Nach beendeter Chlorwasserstoffentwicklung erhitzt man die Mischung unter Einleiten von Stickstoff ca. 1 Stunde auf Siedetemperatur (275 bis 285°C) und destilliert einige ml Lösungsmittel zusammen mit dem gebildeten Wasser ab. Das Säureamid geht dabei vollständig in

Lösung und nach Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert die Dibenzoxazolylverbindung aus. Nach Absaugen, zweifachem Waschen mit je 30 ml Dimethylformamid und je 30 ml Alkohol erhält man 8,8 g (82% der Theorie) der Verbindung der Formel

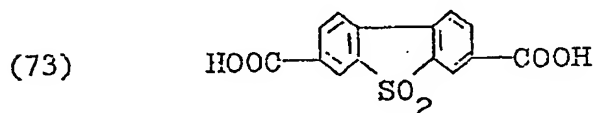


in Form von gelben, filzigen Nadelchen. Schmelzpunkt 303°C, (nach zweimaligem Umkristallisieren aus Chlorbenzol).

Analyse: $C_{12}H_8N_2O_4S$ (534,63)

	C	H	N
berechnet:	71,89	4,90	5,24
gefunden:	71,79	4,86	5,14

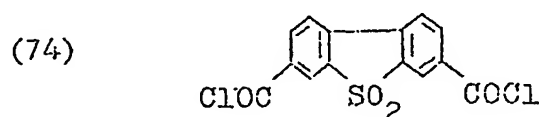
Das als Ausgangsmaterial verwendete Dibenzothiophendioxid-3,7-dicarbon säurechlorid lässt sich wie folgt herstellen: 50,3 g 3,7-Dicyano-dibenzothiophen-dioxid wird in 400 ml 78%iger Schwefelsäure unter Rühren 3 Stunden auf 170°C erhitzt. Dabei geht das Nitril in Lösung und die Dicarbon säure der Formel



scheidet sich aus. Nach dem Abkühlen wird diese abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum bei 100°C getrocknet. Man erhält 55,6 g (96% der Theorie) eines farblosen Pulvers vom Schmelzpunkt > 400°C, umkristallisierbar aus Dimethylformamid.

55,5 g der so erhaltenen rohen Dibenzothiophen-3,7-dicarbon säure wird in 180 ml Phosphoroxychlorid und 112 g Phos-

phorpentachlorid langsam unter Rühren auf Rückflusstemperatur erhitzt. Nach beendeter Salzsäureabspaltung wird die Mischung noch 1 Stunde bei Rückflusstemperatur gehalten und dann im Vakuum bei 100°C zur Trockene eingedampft. Man erhält 62,3 g des Dicarbon säurechlorides der Formel



als annähernd farbloses Pulver vom Schmelzpunkt 209 bis 210°C.

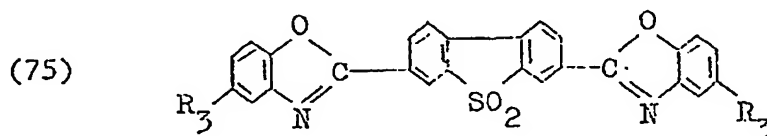
Nach Umkristallisation aus Xylol: Schmelzpunkt 213°C,

Analyse: $C_{12}H_6Cl_2O_4S$ (341,17)

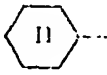
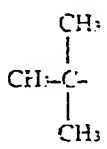
	C	H	S
berechnet:	49,29	1,77	9,40
gefunden:	49,42	1,86	9,53.

Herstellungsvorschrift S

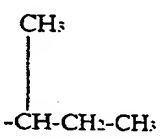
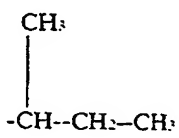
In analoger Weise wie in Beispiel 17 beschrieben erhält man die folgenden Dibenzoxazole der Formeln (76) bis (80) entsprechend der allgemeinen Formel



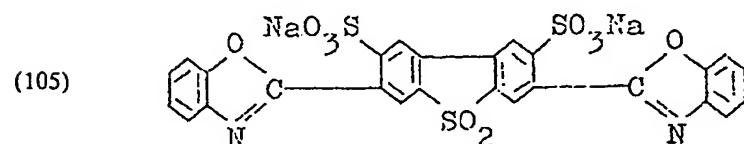
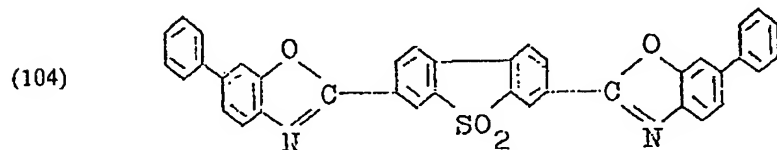
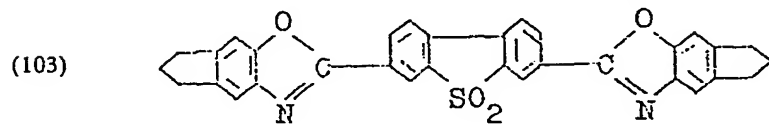
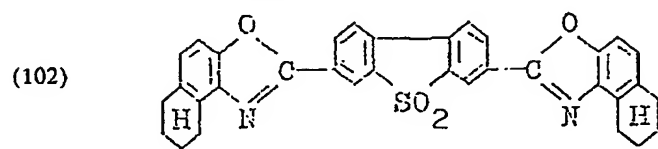
Formel Nr.	R ₃	Schmelzpunkt °C (umkristallisiert aus)	Bruttoformel (Molgewicht)
76		324 (Dichlorbenzol)	Analyse: $C_{42}H_{46}N_2O_4S$ (674,90) C H N berechnet 74,75 6,87 4,15 gefunden 74,46 6,76 4,09
77		283 (Chlorbenzol)	Analyse: $C_{44}H_{34}N_2O_4S$ (686,83) C H N berechnet 76,95 4,99 4,08 gefunden 76,74 5,03 4,20

Formel Nr.	R ₁	Schmelzpunkt °C (umkristallisiert aus)	Bruttoformel (Molgewicht)
78		332 (Dichlorbenzol)	Analyse: C ₆ H _{3.9} N ₂ O ₄ S (614,76) C H N berechnet 74,24 5,57 4,56 gefunden 74,32 5,48 4,43
79		355 (Chlorbenzol)	Analyse: C ₆ H _{3.9} N ₂ O ₄ S (562,69) C H N berechnet 72,58 5,37 4,98 gefunden 72,59 5,37 5,11
80	CN-CH ₂ -CH ₂ -	262 (sublimiert, Dimethylformamid)	Analyse: C ₆ H _{3.9} N ₄ O ₄ S (556,60) N berechnet 10,07 gefunden 9,78

Nach den Angaben der beschriebenen Verfahrensweisen können auch die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Bisbenzoxazole der Formel (64) mit der Bedeutung R₂ = Wasserstoff, sowie die Verbindungen der Formeln (102) bis (105) hergestellt werden.

Formel Nr.	R ₁	R ₂
(81)		-H
(82)	-H	-C ₆ H ₅
(83)	-H	-OCH ₃
(84)	-H	-OC ₆ H ₅
(85)	-H	-COO-(CH ₂) ₃ -CH ₃
(86)	-C(CH ₃) ₃	-CH ₃
(87)	-H	-C ₆ H ₅
(88)	-H	

Formel Nr.	R ₁	R ₂
(89)	-H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
(90)	-H	-CH ₂ -C ₆ H ₅
(91)	-H	-SO ₂ -CH ₃
(92)	-CH ₃	-H
(93)	-H	-COO-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
(94)	-CH ₃	-Cl
(95)	-C(CH ₃) ₃	-H
(96)	-H	-C(CH ₃)-CH ₂ -C(CH ₃) ₃
(97)	-H	-(CH ₂) ₁₁ -CH ₃
(98)	-CH ₃	-C(CH ₃) ₃
(99)	-Cl	C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -C(CH ₃) ₃
(100)	-C(CH ₃) ₃	-Cl
(101)	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃



Beispiel 1

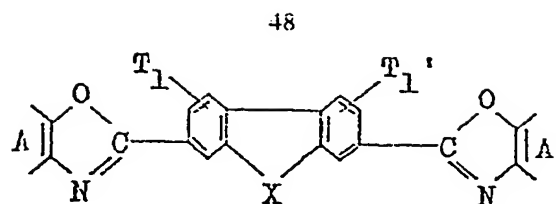
100 Teile eines Granulates aus Terephthalsäure-Äthylenglykol-Polyester werden innig mit jeweils 0,05 Teilen einer der Verbindungen der Formeln (17), (31), (32), (33), (34), (52), (65), (66), (67), (68), (72), (76), (77), (78), (79), (86) oder (88) vermischt und bei 285°C unter Rühren geschmolzen. Nach dem Ausspinnen der Spinnmasse durch übliche Spinndüsen werden stark aufgehellte Polyesterfasern mit ausgezeichnetem Lichtechtheit erhalten.

Beispiel 2

10 000 Teile eines aus Hexamethylen-diaminadipat in bekannter Weise hergestellten Polyamides in Schnitzelform werden mit 30 Teilen Titandioxyd (Rutil-Modifikation) und 2 Teilen einer der Verbindungen der Formeln (17), (32), (35), (52) oder (53) in einem Rollgefäß während 12 Stunden gemischt. Die so behandelten Schnitzel werden unter Ausschluss von Luftsauerstoff geschmolzen und diese Schmelze versponnen. Die erhaltenen Fäden zeigen einen guten Aufhellereffekt.

PATENTANSPRUCH

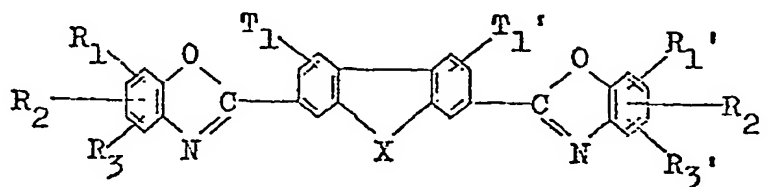
Verfahren zum optischen Aufhellen von organischen Materialien ausserhalb der Textilindustrie, dadurch gekennzeichnet, dass man Bis-aroxazoly-Verbindungen der Formel



worin X für ein Brückenglied -O-, -S- oder -SO₂- steht, T₁ und T₁' Wasserstoff, eine niedere Alkylgruppe, niedere Alkoxygruppe, Halogen oder eine Sulfogruppe oder eine funktionelle abgewandelte Sulfogruppe bedeuten, ferner A und A' einen Benzolring, der 1 bis 4 nicht-chromophore Substituenten tragen kann, einen Tetrahydronaphthalinring oder Naphthalinring, der eine oder mehrere Sulfogruppen, funktionell abgewandelte Sulfogruppen, Alkyl- oder Alkoxygruppen tragen kann oder einen Hydrindenring bedeuten, den optisch aufzuhellenden Materialien homogen verteilt einverleibt oder oberflächlich auf diese Materialien in gleichmässiger Verteilung aufbringt.

UNTERANSPRÜCHE

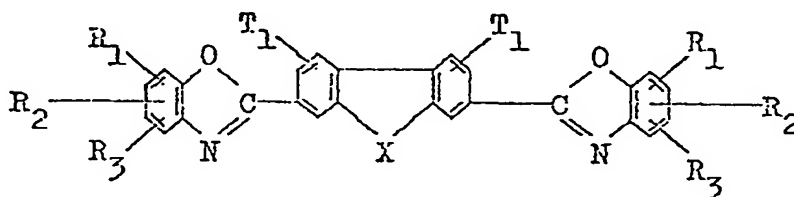
1. Verfahren gemäss Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man Bis-aroxazoly-Verbindungen verwendet, die der Formel



entsprechen, worin X für ein Brückenglied -O-, -S- oder -SO₂- steht, R₁ und R₁' Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Halogen, Cyclohexyl, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Sulfophenyl, Phenylsulfonyl, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Halogenmethyl, z. B. Chlor- oder Fluormethyl, Carboxy, Carbamoyl, substituiertes Carbamoyl, sowie verestertes Carboxy, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Amidierungs- bzw. Veresterungskomponente, Carboxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, sowie Carbamoylalkyl, N-substituiertes Carbamoylalkyl und verestertes Carboxyalkyl, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Amidierungs- bzw. Veresterungskomponente, Sulfo, Sulfamoyl, substituiertes Sulfamoyl sowie verestertes Sulfo, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Amidierungs- bzw. Veresterungskomponente oder Cyano bedeutet, R₂ und R₂' Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Chlor

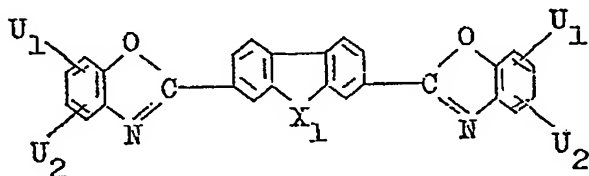
oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R₃ und R₃' Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, und worin ferner R₁ zusammen mit R₂ und/oder R₁ zusammen mit R₃ einen ankondensierten Cyclohexanring oder einen ankondensierten Benzolring oder falls R₃ bzw. R₃' Wasserstoff bedeutet, einen ankondensierten Cyclopentanring bilden können, wobei dadurch ausgebildete Naphthalin- oder Tetrahydronaphthalin-Ringsysteme noch eine oder mehrere Sulfogruppen, vorzugsweise deren 1 bis 2, sowie deren funktionellen Derivate als Substituenten tragen können und worin T₁ und T₁' Wasserstoff, eine niedere Alkylgruppe, niedere Alkoxygruppe, Halogen, oder eine Sulfogruppe sowie deren funktionellen Derivate bedeuten.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man symmetrische Bis-aroxazoly-Verbindungen verwendet, die der Formel



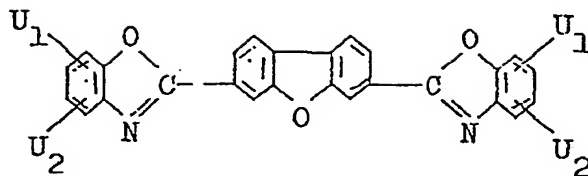
entsprechen, worin X für ein Brückenglied -O-, -S- oder -SO₂- steht, R₁ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Halogen, Cyclohexyl, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Sulfophenyl, Phenylsulfonyl, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Halogenmethyl, z. B. Chlor- oder Fluormethyl, Carboxy, Carbamoyl, substituiertes Carbamoyl sowie verestertes Carboxy, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Amidierungs- bzw. Veresterungskomponente, Carboxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, sowie Carbamoylalkyl, substituiertes Carbamoylalkyl und verestertes Carboxyalkyl, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Amidierungs- bzw. Veresterungskomponente, Sulfo, Sulfamoyl, substituiertes Sulfamoyl, sowie verestertes Sulfo, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Amidierungs- bzw. Veresterungskomponente oder Cyano bedeutet, R₂ Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Chlor oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R₃ Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, und worin ferner R₁ zusammen mit R₂ einen ankondensierten Cyclohexanring oder einen ankondensierten Cyclopentanring bilden können, wobei dadurch ausgebildete Naphthalin- oder Tetrahydronaphthalin-Ringsysteme noch eine oder mehrere Sulfogruppen, vorzugsweise deren 1 oder 2, sowie deren funktionelle Derivate als Substituenten tragen können, und worin T₁ Wasserstoff, eine niedere Alkylgruppe, niedere Alkoxygruppe, Halogen oder eine Sulfogruppe sowie deren funktionelle Derivate bedeutet.

3. Verfahren gemäss Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man symmetrische Bis-aroxazolyl-Verbindungen verwendet, die der Formel



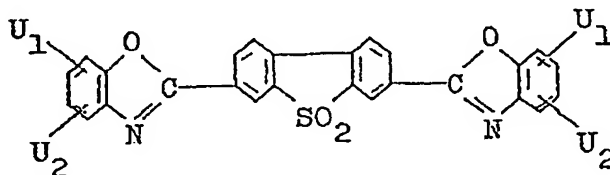
entsprechen, worin X₁ für ein Brückenglied -O- oder -SO₂- steht, U₁ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Chlor, Cyclohexyl, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenoxy, Carboxy, Carbamoyl, substituiertes Carbamoyl, sowie verestertes Carboxy, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Amidierungs- bzw. Veresterungskomponente, Carboxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, sowie Carbamoylalkyl, substituiertes Carbamoylalkyl und verestertes Carboxyalkyl, jeweils mit einem 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Amidierungs- bzw. Veresterungskomponente oder Cyano bedeutet, U₂ Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Chlor bedeutet, oder worin U₁ zusammen mit U₂ die Ergänzung zu einem Hydrinden-, Tetrahydronaphthalin- oder Naphthalinring bilden.

4. Verfahren gemäss Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man symmetrische Bis-aroxazolyl-Verbindungen verwendet, die der Formel



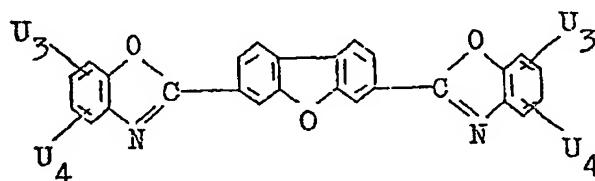
entsprechen, worin U₁ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Chlor, Cyclohexyl, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Carboxy, Carbamoyl, substituiertes Carbamoyl sowie verestertes Carboxy, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Amidierungs- bzw. Veresterungskomponente, Carboxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, sowie verestertes Carboxyalkyl, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Veresterungskomponente bedeutet, U₂ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Chlor bedeutet oder U₁ zusammen mit U₂ die Ergänzung zu einem Hydrinden-, Tetrahydronaphthalin- oder Naphthalinring bilden.

5. Verfahren gemäss Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man symmetrische Bis-benzoxazolyl-Verbindungen verwendet, die der Formel



entsprechen, worin U₁ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Chlor, Cyclohexyl, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Carboxy, Carbamoyl, substituiertes Carbamoyl, sowie verestertes Carboxyl, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Amidierungs- bzw. Veresterungskomponente, Carboxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, sowie verestertes Carboxyalkyl, jeweils mit einer 1 bis 18 Kohlenstoffatomen enthaltenden Veresterungskomponente, bedeutet und U₂ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Chlor bedeutet oder U₁ zusammen mit U₂ die Ergänzung zu einem Hydrinden-, Tetrahydronaphthalin- oder Naphthalinring bilden.

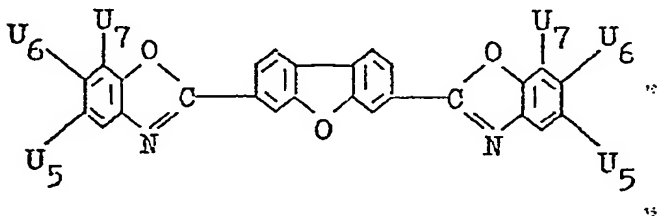
6. Verfahren gemäss Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man symmetrische Bis-benzoxazolyl-Verbindungen verwendet, die der Formel



entsprechen, worin U₃ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl, Chlor, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Carboxy, Carbalkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

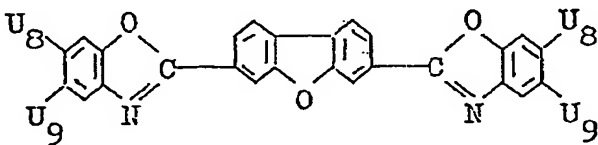
und U_4 Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Chlor bedeutet.

7. Verfahren gemäss Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man symmetrische Bis-benzoxazoly-Verbindungen verwendet, die der Formel



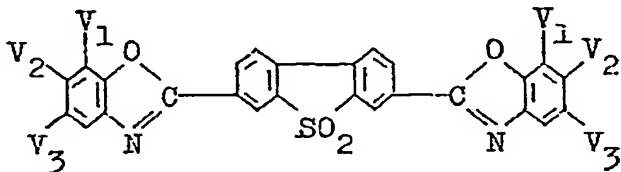
entsprechen, worin mindestens eines der Symbole U_1 , U_4 , und U_5 Wasserstoff bedeutet und im übrigen U_1 Wasserstoff, Chlor oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, U_4 Wasserstoff, Phenoxy oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, U_5 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl, Chlor, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Phenyl, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Carboxy oder Carbalkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil bedeutet.

8. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man symmetrische Bis-benzoxazoly-Verbindungen verwendet, die der Formel



entsprechen, worin U_8 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl, U_9 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet und im Falle, dass U_8 für Wasserstoff steht, auch Phenyl oder Methoxy bedeuten kann.

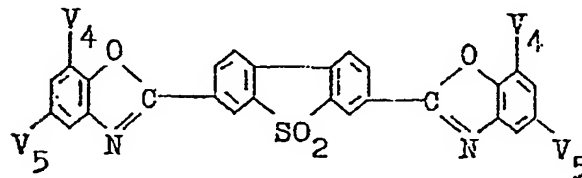
9. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man symmetrische Bis-benzoxazoly-Verbindungen verwendet, die der Formel



entsprechen, worin mindestens eines der Symbole V_1 , V_2 und V_3 Wasserstoff bedeutet und im übrigen V_1 Wasserstoff Chlor oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, V_2 Wasserstoff, Phenoxy oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, V_3 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl, Chlor, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Phenyl, Phenylalkyl

mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Carboxy oder Carbalkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil bedeutet.

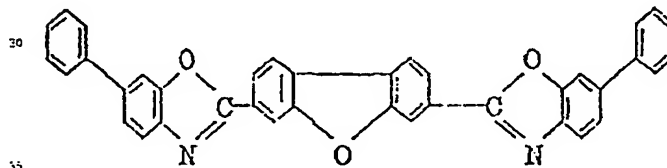
10. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man symmetrische Bis-benzoxazoly-Verbindungen verwendet, die der Formel



entsprechen, worin V_1 für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und V_5 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Phenyl bedeutet.

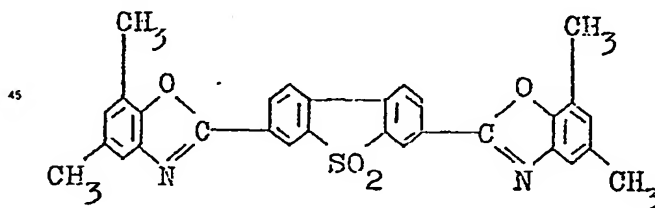
11. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man Spinnmassen aus aromatischen gesättigten Polyester-Bis-oxazoly-Verbindungen der im Patentanspruch und einem der Unteransprüche 1 bis 10 angegebenen Zusammensetzung einverleibt und anschliessend verspinnt.

12. Verfahren gemäss Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der Formel

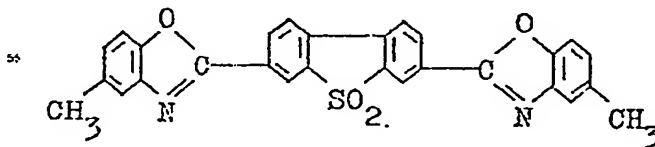


als optisches Aufhellmittel für Spinnmassen aus aromatischen Polyester verwendet.

13. Verfahren gemäss Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man eine der Verbindungen



bzw.



als optisches Aufhellmittel für Spinnmassen aus aromatischen Polyester verwendet.